

L Number	Hits	Search Text	DB	Time stamp
1	5	"5904957"	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM TDB	2003/03/05 08:06
2	16496	filament near5 (wound or winding or wind or winds)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM TDB	2003/03/05 08:06
3	58853	bowl or bowls	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM TDB	2003/03/05 08:06
4	13	(filament near5 (wound or winding or wind or winds)) same (bowl or bowls)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM TDB	2003/03/05 08:11
5	49530	Crucible	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM TDB	2003/03/05 08:11
6	185	(filament near5 (wound or winding or wind or winds)) and Crucible	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM TDB	2003/03/05 08:11

DERWENT-ACC-NO: 1997-545431
DERWENT-WEEK: 200230
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Carbon fibre-reinforced carbon crucible for pulling
silicon single
crystal - has inner portion formed of carbon fibre cloth
layer or carbon fibre
layered felt

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON CARBON CO LTD[NICN]

PRIORITY-DATA: 1996JP-0097415 (March 28, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
JP 09263482 A	October 7, 1997	N/A
005	C30B 015/10	
JP 3279916 B2	April 30, 2002	N/A
003	C30B 015/10	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 09263482A	N/A	1996JP-0097415
March 28, 1996		
JP 3279916B2	N/A	1996JP-0097415
March 28, 1996		
JP 3279916B2	Previous Publ.	JP 9263482
N/A		

INT-CL (IPC): C30B015/10; C30B029/06 ; H01L021/208

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09263482A

BASIC-ABSTRACT: The inner portion of a crucible is formed
of a carbon fibre
cloth-layer product or a carbon fibre felt layered product.

The outer portion
of the crucible is formed of a carbon fibre-reinforced
carbon material by the
filament winding method.

ADVANTAGE - The inner portion of the crucible is liable to
accelerate

consumption due to a chemical reaction. The use of the carbon fibre cloth layered product or the carbon fibre felt layered product has entangled fibres. The result enhances resistance to consumption. The outer portion of the crucible requires high strength and has less liable to consumption due to the chemical reaction. The use of the carbon fibre-reinforced carbon material has superior strength. The resulting crucible has superior high-temperature strength, high resistance to consumption, and prolonged life.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/6

TITLE-TERMS:

CARBON FIBRE REINFORCED CARBON CRUCIBLE PULL SILICON SINGLE CRYSTAL INNER PORTION FORMING CARBON FIBRE CLOTH LAYER CARBON FIBRE LAYER FELT

DERWENT-CLASS: E36 L03 U11

CPI-CODES: E31-N04D; E31-P06A; L02-H04A; L02-J02C; L04-A01; L04-B01; L04-D09;

EPI-CODES: U11-B01;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

B114 C810 M411 M720 M903 M904 M910 N104 Q454 R032

Specific Compounds

01666P

Registry Numbers

1666P

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

C106 C810 M411 M424 M740 M781 M903 M904 N101 N104

Specific Compounds

05086U

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1666P

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1997-174021

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1997-454576

Printed by HPS Server
for

EAST

UserID: JAftergut_Job_1_of_2

Printer: cp3_6c23_gbgqptr

Date: 03/05/03

Time: 08:44:24

Invalid Patent Format Specification.

**All or part of the pages for the
following may not have printed:**

JP11255586A

CLIPPEDIMAGE= JP411255586A

PAT-NO: JP411255586A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11255586 A

TITLE: CARBON-FIBER REINFORCED CARBONACEOUS MATERIAL
CRUCIBLE FOR PULLING
SINGLE CRYSTAL AND ITS PRODUCTION

PUBN-DATE: September 21, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

JO, TAKESHI

MURAKAMI, HIDETOSHI

COUNTRY

N/A

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SUMITOMO METAL IND LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP10061374

APPL-DATE: March 12, 1998

INT-CL (IPC): C30B015/10;C04B035/52

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lightweight, high-strength, readily manufacturable and long-lived carbonaceous material crucible for pulling a single crystal.

SOLUTION: This carbonaceous material crucible has a structure of a carbon-fiber reinforced carbonaceous material in which the whole thereof is formed by a filament winding method. The material structure constituting the round bottom 22 of the crucible has a laminated structure of carbon fibers arranged by the filament winding method and the carbon fibers respectively passing

through tracks separated at various distances from the central axis 24 without passing through the central axis 24 of the round bottom 22 are mixed and arranged in the laminated structure. The bulk density of the crucible is

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

JAftergut_Job_1_of_1

Printed by HPS Server
for

EAST

Printer: cp3_6c23_gbgpptr

Date: 10/23/03

Time: 08:07:38

Document Listing

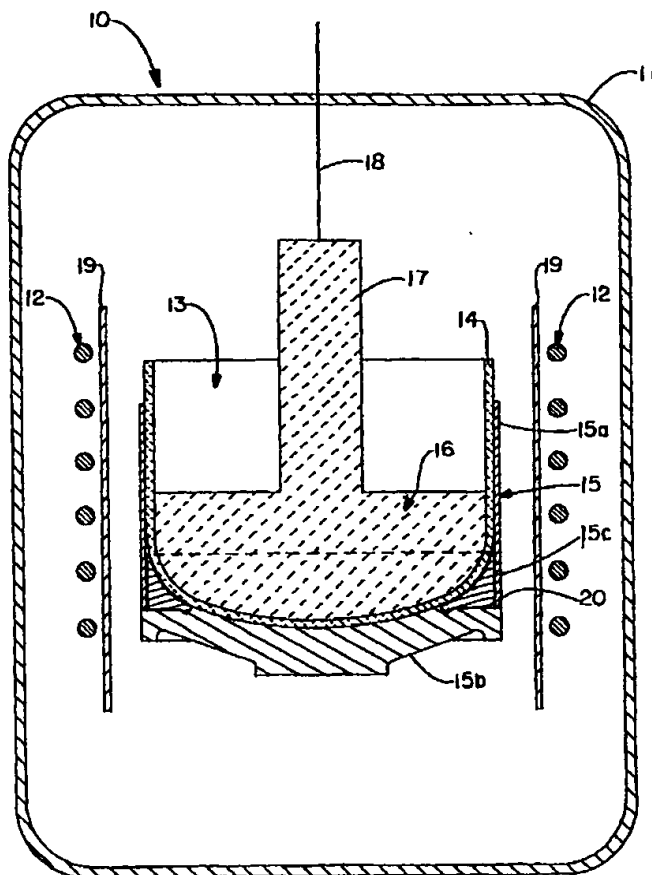
Document	Selected Pages	Page Range	Copies
US20020166503	14	1 - 14	1
Total (1)	14	-	-



US 20020166503A1

(19) **United States**(12) **Patent Application Publication** (10) **Pub. No.: US 2002/0166503 A1****Magras et al.**(43) **Pub. Date: Nov. 14, 2002**(54) **HYBRID CRUCIBLE SUSCEPTOR****Publication Classification**(75) **Inventors:** Jan Magras, Bellflower, CA (US); Kim Fjeldsted, Portland, OR (US); Brian Ferguson, Newburgh, OR (US)(51) **Int. Cl.⁷** C30B 15/20; C30B 23/00;
C30B 25/00; C30B 28/12;
C30B 28/14; C30B 1/00
(52) **U.S. Cl.** 117/100**Correspondence Address:****JOSEPH G CURATOLO, ESQ.****RENNER KENNER GREIVE BOBAK****TAYLOR & WEBER****24500 CENTER RIDGE ROAD, SUITE 280****WESTLAKE, OH 44145 (US)**(73) **Assignee:** Hltco Carbon Composites, Inc., 1600 W. 135th Street, Gardena, CA 90249-2506 (US)(21) **Appl. No.:** 09/803,239(22) **Filed:** Mar. 8, 2001(57) **ABSTRACT**

A crucible susceptor for a crystal growing process for pulling a crystal ingot from a crystal material melt in a crucible, comprises at least one high purity composite component containing a carbon fiber reinforced carbon matrix, said at least one high purity composite component having a total level of metal impurity less than about 10 parts per million; and at least one high purity graphite component, said at least one high purity graphite component having a total level of metal impurity less than about 10 parts per million. A single crystal growing process for pulling a single crystal ingot from a crystal material melt includes providing a crystal material melt in a crucible and intimately supporting the crucible with the crucible susceptor of the present invention. The crucible susceptor disclosed may be used in a Czochralski crystal growing process for pulling a semiconductor ingot from a semiconductor material melt.



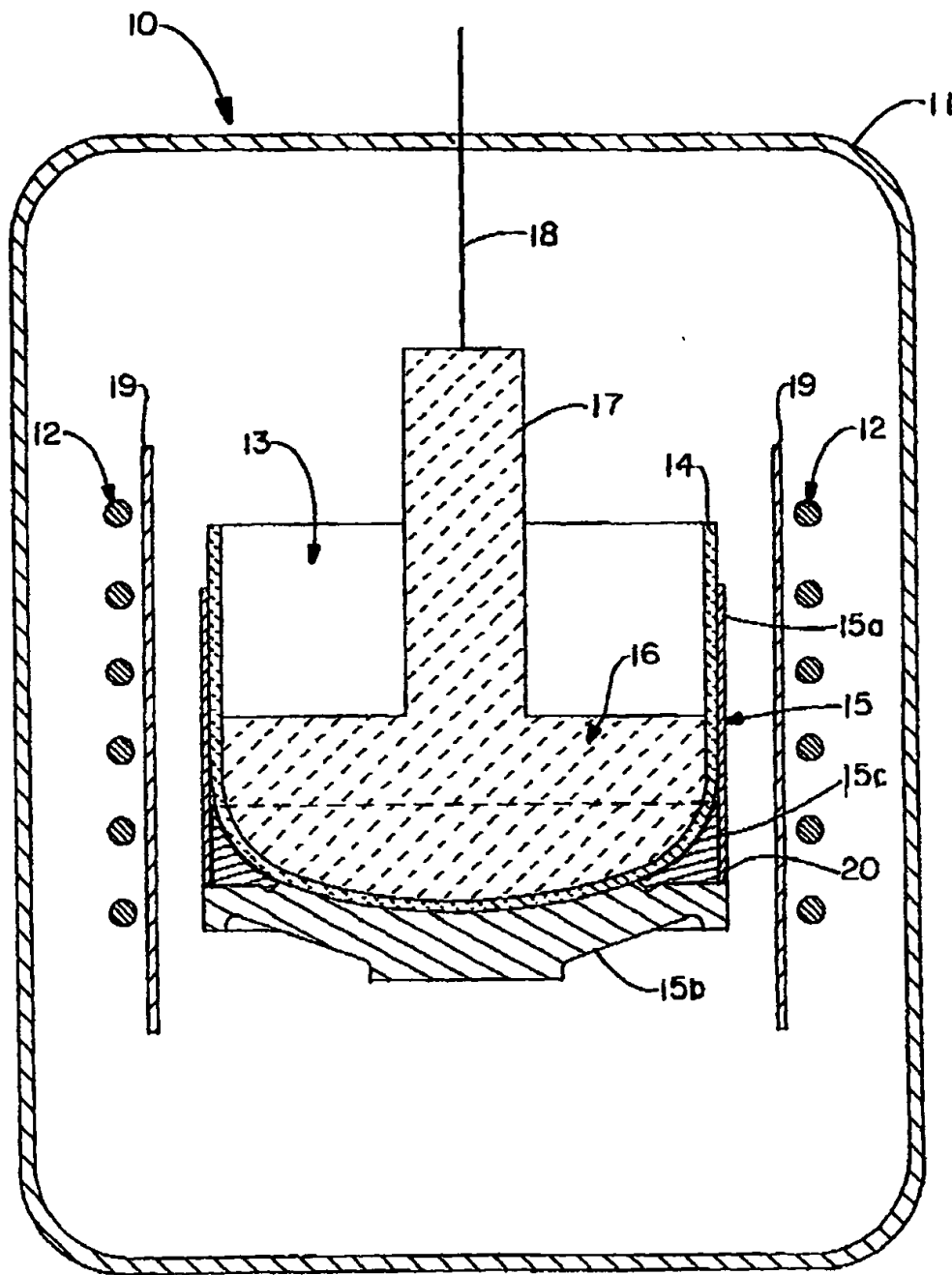


FIG.-1

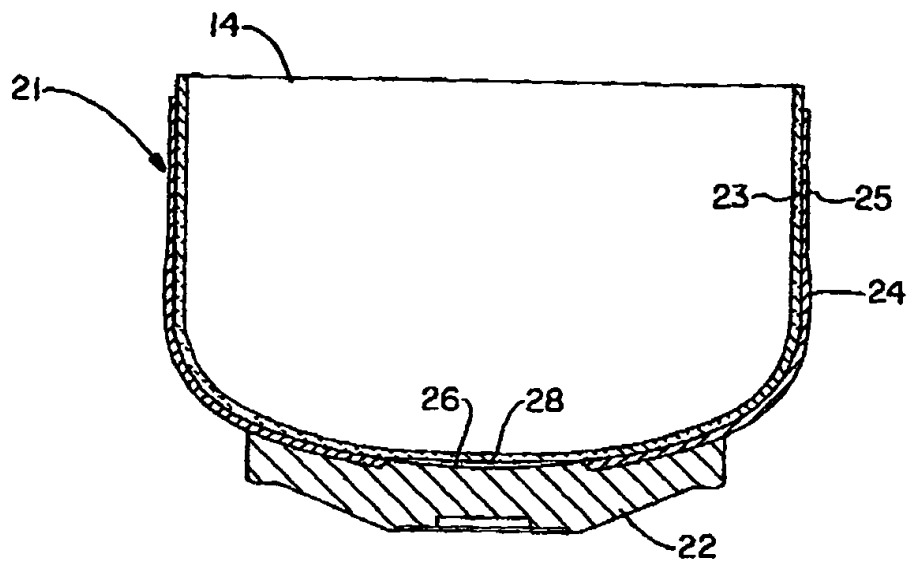


FIG. -2

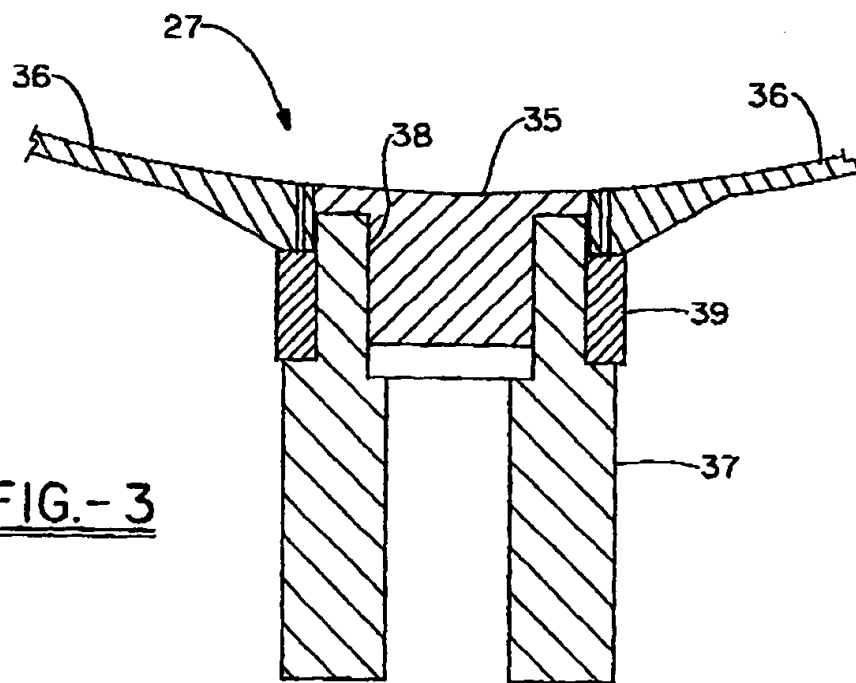


FIG. -3

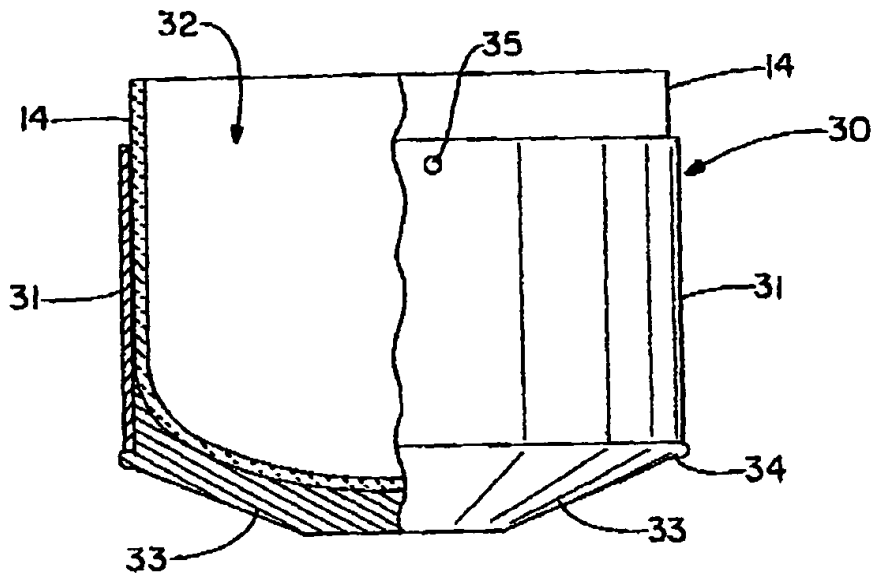


FIG. -4

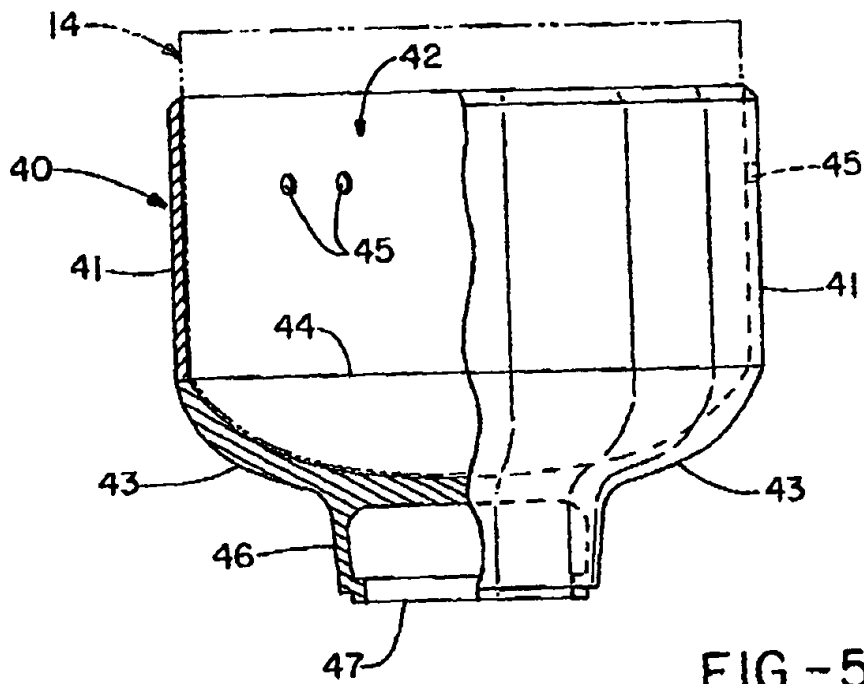


FIG. -5

HYBRID CRUCIBLE SUSCEPTOR

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0001] This invention relates to a component of a Czochralski process furnace. More particularly, this invention relates to a Czochralski furnace crucible susceptor. Specifically, this invention relates to a Czochralski furnace hybrid crucible susceptor comprising a carbon fiber-reinforced carbon matrix section fitted to a graphite section.

[0002] Single crystals are used in a variety of high performance industries. For example, single crystal silicon wafers are used in the semiconductor industry and single crystal sapphire crystals are used in the defense (antenna windows), electronic (light emitting diodes), and general industries (laser scanner windows). Such single crystals are usually made in a high temperature operation.

[0003] An example of this is the production of silicon wafers for use in the semiconductor industry by the Czochralski or "CZ" process. In the CZ process, a seed crystal of known orientation is immersed in a molten pool of silicon. This triggers crystallization of the silicon. As the crystal is mechanically pulled upwardly from the pool, the orientation of the solidifying front follows that of the seed crystal. Silicon wafers can be manufactured from the solid ingot by machining and polishing.

[0004] Specifically constructed furnaces are used to accurately control the various parameters needed to ensure that high quality crystals of exacting specifications are produced. Several of the key components in these crystal growing furnaces are made from graphite. These include various liners, shields, tubes, crucible susceptors and the like. Graphite has been the material conventionally utilized in such processes due to its high temperature capability and relative chemical inertness.

[0005] Disadvantages of graphite include its poor durability brought about by its brittle nature and its tendency to microcrack when exposed to repeated temperature cycles. Such microcracking alters the thermal conductivity of the component which in turn makes accurate temperature control of the crystal melt difficult. In addition, contamination of the melt may occur by the leaching of impurities from the graphite components or from particulates generated by the degradation of the graphite itself.

[0006] Semiconductor standards require extremely low levels of impurities in the semiconductor processing system, to allow substantially no impurities to be incorporated into the semiconductor material, as even trace amounts can alter the electronic properties of the semiconductor material.

[0007] Further, the deposition of oxides of silicon on graphite parts during the production of the silicon crystal occurs to such an extent that parts must be cleaned on a regular basis and replaced periodically. Replacing worn graphite parts is a time consuming and costly process.

[0008] Therefore, there has been a need for the manufacture of components for single crystal growing reactors that have the advantages of graphite without the disadvantages. Such components would enable the more cost effective production of high quality single crystals, including silicon semiconductor wafers.

[0009] There have been attempts made to utilize carbon/carbon composites in similar electronic material production processes, in place of graphite furnace components and furniture. U.S. Pat. No. 5,132,145 and corresponding European Patent application 88401031.5 to Valentian disclose a method of making a composite material crucible for use in the Bridgman method for producing single crystals of metallic material semiconductors.

[0010] Valentian proposed making a cylindrical crucible for holding a molten sample, from a single wall of carbon fibers or silicon carbide fibers impregnated with carbon or silicon carbide, and depositing on the inner wall of the crucible, a thin inner lining of silicon carbide in combination with silica, silicon nitride, and silicon nitride/alumina, or in other embodiments, amorphous carbon, boron nitride, titanium nitride or diboride, and zirconium nitride or diboride. The thin inner lining is required to avoid contamination of the molten sample, to provide a matched thermal conductivity with the molten sample, and to avoid crack propagation which is a drawback of the bulk material.

[0011] One of the most critical components in high temperature single crystal growing furnaces is the susceptor. The function of the susceptor is to hold a crucible (usually quartz in the silicon crystal growing process) which is in intimate contact with the molten material or crystal melt. The susceptor must also allow for the transfer of heat from the heater to the crystal mass. Accurate control of the thermal environment is critical to the success in fabricating high quality single crystals.

[0012] Fabrication of graphite susceptors is not trivial. The low strength characteristics of graphite and the need to support the molten mass, means that thick sections have to be used, particularly in the base of the crucible. These thick sections contribute to a high level of thermal mass and consequently, may exert an influence on the ease with which the process temperature is achieved and maintained.

[0013] In the Czochralski (CZ) process, the current, conventional CZ crystal pulling susceptor is designed to hold the quartz crucible in place during the CZ crystal pulling operation, which in turn holds the polysilicon used to make the silicon crystal. Quartz softens at approximately 1150° C.. The CZ process runs at approximately 1450° C. Consequently, the quartz crucible softens during the CZ operation and conforms to the shape of the susceptor.

[0014] The susceptor must be able to retain its shape in an argon atmosphere at reduced pressure. It must not outgas and it must be of sufficient purity not to affect the material properties of the polysilicon that is being contained by the quartz crucible. Finally, it must have the proper thermal characteristics to allow for the correct thermodynamic conditions needed to grow a silicon crystal with minimal or zero defect dislocations. The dislocations can occur from both contamination and variation in the thermodynamic conditions within the furnace.

[0015] The current conventional CZ susceptor material is graphite. Although machining of the graphite can be done to close tolerances, gaps still exist between the sections of the component. By-product gases of the crystal pulling process are highly corrosive (such as silicon monoxide in the silicon CZ process) and can attack the graphite structure through these gaps. This in turn reduces the lifetime of the components and seriously affects the crystal production rate.

[0016] The CZ silicon crystal growing process leaves some liquid silicon metal at the conclusion of crystal growth. The remaining silicon metal expands approximately 9% upon freezing. The stress induced by solidification and rapid thermal expansion of silicon in opposition to thermal contraction of the susceptor may result in the breakage of the graphite susceptor. Additionally, a single piece graphite susceptor may break upon the removal of the quartz crucible.

[0017] Another issue involved with the conventional graphite susceptor is thermal management. The conventional graphite susceptor design consists of a cylindrical upper portion, generally between 0.5" to 1" in thickness. The bottom portion matches the bottom contour of the quartz crucible. The periphery of the bottom portion is substantially thicker than the cylindrical upper portion. Additionally, in the furnace, the susceptor sits on a graphite base. The combined mass and volume of the graphite side walls, base, and thick bottom section of the susceptor may increase the difficulty in hot zone thermal management with respect to uniform transfer of heat through the furnace components to the crystal mass.

[0018] A crucible susceptor which avoids the disadvantages of conventional graphite crucible susceptors is disclosed in U.S. Pat. No. 5,858,486. This crucible susceptor is comprised of a high purity carbon/carbon composite material. The carbon/carbon composite susceptor is thinner than a traditional graphite susceptor, allowing for an increase in the hot zone diameter for a given fixed furnace vessel compared to the hot zone for a conventional graphite susceptor. The hot zone is the area of the furnace in which the crystal melt is contained and pulled into a uniform crystal. The larger hot zone allows for the use of a larger quartz crucible, thereby increasing the amount of polysilicon that may be pulled in a single furnace run, as well as increasing the diameter of a crystal that may be pulled. The thinner walls of the carbon/carbon composite susceptor may also provide thermal management benefits in a CZ process furnace.

[0019] While the carbon/carbon composite susceptor described above provides a high purity furnace component offering various advantages over graphite susceptors, it also has disadvantages associated with its use. One disadvantage is that a carbon/carbon composite susceptor is more expensive than a conventional graphite susceptor. Another disadvantage is that the composite susceptor is susceptible to corrosion by corrosive gases present in the CZ process furnace, due to the decreased thickness of the susceptor walls. This is especially true of the lower portions of the susceptor side walls and the base of the crucible susceptor, which are exposed to a higher temperature than the upper portion of the crucible susceptor. This higher temperature brings about greater chemical reactivity of the corrosive gases present in the furnace, which in turn causes uneven corrosion of the walls of the susceptor. Furthermore, when any one area of the susceptor becomes damaged, for example, by excessive corrosion caused by exposure to corrosive gases, the entire susceptor must be discarded.

[0020] Therefore, there is a need to develop an economical susceptor of lower thermal mass than a traditional graphite susceptor, that exhibits durability and resistance to corrosion by corrosive gases. There is likewise a need for a susceptor

that may be easily repaired by replacing of parts which become excessively eroded or otherwise damaged during use, providing a longer overall life than is experienced with previously known graphite or carbon/carbon composite susceptors. There is also a need for a susceptor capable of providing a larger hot zone for a given fixed furnace vessel size compared to the hot zone provided by a traditional graphite susceptor. There is also a need for a susceptor capable of providing an increase in the hot zone for a given fixed furnace vessel or size, thus providing the CZ crystal grower with an increase in the amount of polysilicon that may be placed in an enlarged quartz crucible.

[0021] It is therefore desirable to provide a susceptor capable of providing improvement in the thermal management of the CZ furnace hot zone over traditional graphite susceptors, by providing a susceptor of lower thermal mass than traditional graphite susceptors, thus providing potential energy savings and improvement of silicon crystal quality by a reduction of crystal dislocations.

[0022] It is also desirable to provide a crucible susceptor that may be easily repaired by the replacement of parts which become excessively eroded or otherwise damaged during use, thereby providing a susceptor having a longer overall useful life than previously known carbon/carbon composite or graphite crucible susceptors.

[0023] It is further desirable to provide a susceptor capable of providing an increase in the hot zone for a given fixed furnace vessel or size, by a reduction in the susceptor side thickness compared with susceptors made solely of graphite, thus providing the CZ crystal grower with an increase in the amount of polysilicon that may be placed in an enlarged quartz crucible. Such an increase in the hot zone size could also provide for a larger crystal diameter that may be pulled in a CZ furnace of a given size.

[0024] It is also desirable to provide a susceptor capable of providing the CZ crystal grower with a susceptor of greatly increased economy, namely an ability to replace components as necessary compared both to susceptors made solely of graphite and susceptors made solely of carbon/carbon composite materials which must be replaced as a whole after localized corrosion exceeds allowances.

BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

[0025] In general, the present invention provides a crucible susceptor for a crystal growing process for pulling a crystal ingot from a crystal material melt in a crucible, containing at least one high purity composite component containing a carbon fiber reinforced carbon matrix, said at least one high purity composite component having a total level of metal impurity less than about 10 parts per million, and at least one high purity graphite component, said at least one high purity graphite component having a total level of metal impurity less than about 10 parts per million. Preferably, the carbon fiber reinforcement is a two dimensional, continuously woven fabric. In one embodiment, the at least one high purity graphite component forms a lower section and the at least one high purity composite component forms an upper section.

[0026] The present invention also provides a single crystal growing process for pulling a single crystal ingot from a crystal material melt, including providing the crystal mate-

rial melt in a crucible, and, intimately supporting the crucible with a crucible susceptor containing at least one high purity composite component containing a carbon fiber reinforced carbon matrix, said at least one high purity composite component having a total level of metal impurity less than about 10 parts per million, and at least one high purity graphite component, said at least one high purity graphite component having a total level of metal impurity less than about 10 parts per million.

[0027] Also provided by the present invention is a Czochralski crystal growing process for pulling a semiconductor ingot from a semiconductor material melt, including providing the semiconductor material melt in a quartz crucible, and, intimately supporting the crucible with a crucible susceptor containing at least one high purity composite component containing a carbon fiber reinforced carbon matrix, said at least one high purity composite component having a total level of metal impurity less than about 10 parts per million, and at least one high purity graphite component, said at least one high purity graphite component having a total level of metal impurity less than about 10 parts per million.

BRIEF DESCRIPTION OF THE SEVERAL VIEWS OF THE DRAWINGS

[0028] FIG. 1 is a schematic cross sectional view of a semiconductor processing furnace, specifically a Czochralski crystal growing reactor, equipped with one embodiment of a hybrid crucible susceptor.

[0029] FIG. 2 is a schematic cross sectional view of an alternate embodiment of a hybrid crucible susceptor.

[0030] FIG. 3 is an elevational view of a hybrid crucible susceptor.

[0031] FIG. 4 is an elevational view partially broken away and in cross-section of a hybrid crucible susceptor.

[0032] FIG. 5 is an elevational view partially broken away and in cross-section of an alternate hybrid crucible susceptor.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION PREFERRED EMBODIMENT FOR CARRYING OUT THE INVENTION

[0033] As mentioned above, the present invention provides a crucible susceptor, also referred to herein as a hybrid crucible susceptor, containing at least one high purity carbon fiber reinforced carbon matrix material, or carbon/carbon composite component, and at least one high purity graphite component. The graphite component or components form a bottom portion of the susceptor while the composite component or components form an upper portion of the susceptor. In one embodiment, the graphite lower section extends upward and directly supports a crucible at least to the approximate point at which the inside surface of the susceptor becomes cylindrical. In such an embodiment, the carbon/carbon composite component is essentially cylindrical and preferably fits onto a graphite component as an upper sleeve to form a top portion of the side walls of the susceptor. A graphite component may include an annular lip or ledge onto which the composite component fits and which at least partially supports the composite component. The graphite components may extend upward from the base to

the approximate location of the corrosion point. The corrosion point is the point at which the maximum thermal flux combines with the maximum concentration of corrosive gases to cause the most significant corrosive actions on the susceptor materials. The exact location of the corrosion point will vary according to the various conditions under which the furnace is operated, such as conditions of temperature, pressure, and crystal composition. The dimensions of the carbon/carbon composite components and/or the graphite components are preferably engineered with reference to the coefficients of expansion of the parts, such that the components become engaged at the operating temperature of the furnace. Most preferably, the components form an interference fit at the operating temperature of the furnace.

[0034] The temperature in a CZ process furnace is higher at lower portions of the furnace than at higher portions of the furnace. Therefore, the lower portion of the crucible susceptor is exposed to corrosive gases at a higher temperature than the upper portion of the susceptor. Consequently, the lower portion of the susceptor experiences a greater amount of corrosion than the upper portion of the susceptor, due to the greater chemical activity of the corrosive gases at the higher temperature. Because of the greater thickness and density of graphite components used in the lower portion of the susceptor, compared to carbon/carbon composite components, the susceptor of the present invention is capable of withstanding a greater amount of corrosion than the prior carbon/carbon composite susceptor. Furthermore, the carbon/carbon composite component and/or the graphite components of the present invention can be removed to be cleaned or replaced. Due to the greater corrosion of lower portions of the composite component as mentioned above, the lower portion of the composite component should experience more corrosion over the life of the part than the upper portion. When the carbon/carbon composite component is essentially cylindrical, it may also be periodically inverted on the graphite portion of the susceptor. When the composite component is inverted on the graphite lower portion after a number of uses, the overall life of the component is extended by exposing the more heavily corroded area of the component to less reactive gases near the top of the susceptor and the less heavily corroded area to more reactive gases closer to the base of the susceptor.

[0035] Other embodiments of the crucible susceptor of the present invention are also envisioned. In one such embodiment, the graphite component forms a bottom portion of the susceptor while the composite component forms an upper portion of the susceptor, as mentioned above. In this embodiment however, the graphite component does not extend upward to such an extent as to be able to directly support the side walls of a crucible. The graphite component also has a protruding portion which extends from the upper surface of the graphite component. The protruding portion of the graphite component is preferably located at or near the center of the graphite component. The carbon/carbon composite component in such a susceptor will be cup-shaped or at least curved, with an aperture or orifice preferably located at the portion of the component corresponding to the bottom of a cup or curve. In this example, the composite component can directly support a portion of the base of the crucible as well as the side walls of the crucible. In such a susceptor, the carbon/carbon composite component preferably fits on top of and is at least partially supported by the graphite component, with the protruding portion of the graphite compo-

ment mating with the aperture or orifice of the composite component. The protruding portion is preferably engineered to extend from the remainder of the graphite component a distance essentially equal to the thickness of the composite component, such that when the composite component is engaged on the graphite component, the inner surface of the susceptor presents an essentially smooth, even face at the operating temperature of the furnace. In this way, both the protruding portion of the graphite component and the composite component directly support the bottom of the crucible. As mentioned above, the graphite and carbon/carbon composite components are preferably engineered with reference to the coefficients of expansion of the parts, such that the two components form a close fit, preferably an interference fit, at the operating temperature of the furnace.

[0036] Carbon fiber reinforced carbon matrix materials, or carbon/carbon composites, have thermal stability, high resistance to thermal shock due to high thermal conductivity and low thermal expansion behavior (that is, thermal expansion coefficient or TEC), and have high toughness, strength and stiffness in high-temperature applications. Carbon/carbon composites comprise carbon reinforcements mixed or contacted with matrix precursors to form a "green" composite, which is then carbonized to form the carbon/carbon composite. They may also comprise carbon reinforcements in which the matrix is introduced fully or in part by chemical vapor infiltration.

[0037] The carbon reinforcements are commercially available and can take the form of continuous fiber, cloth or fabric, yarn, and tape (unidirectional arrays of fibers). Yarns may be woven in desired shapes by braiding or by multidirectional weaving. The yarn, cloth and/or tape may be wrapped or wound around a mandrel to form a variety of shapes and reinforcement orientations. The fibers may be wrapped in the dry state or they may be impregnated with the desired matrix precursor prior to wrapping, winding, or stacking. Such prepreg and woven structures reinforcements are commercially available from Hitco Carbon Composites, Inc. The reinforcements may be prepared from precursors such as polyacrylonitrile (PAN), rayon or pitch. According to one embodiment of the present invention, the reinforcement may be in the form of woven cloth, such as a two dimensional, continuously woven carbon fiber. In another embodiment, the reinforcement is formed by filament winding before or after impregnation with a matrix precursor.

[0038] Matrix precursors which may be used to form carbon/carbon composites according to the present invention include liquid sources of high purity (that is, semiconductor quality) carbon, such as phenolic resins and pitch, and gaseous sources, including hydrocarbons such as methane, ethane, propane and the like.

[0039] The carbon/carbon composites useful in the present invention may be fabricated by a variety of techniques. Conventionally, resin impregnated carbon fibers are autoclave- or press-molded into the desired shape on a tool or in a die. The molded parts are heat-treated in an inert environment to temperatures from about 700° C. to about 2900° C. in order to convert the organic phases to carbon. The carbonized parts are then densified by carbon chemical vapor impregnation or by multiple cycle reimpregnations with the resins described above. Other fabrication methods include hot-pressing and the chemical vapor impregnation of

dry preforms. Methods of fabrication of carbon/carbon composites which may be used according to the present invention are described in U.S. Pat. Nos. 3,174,895 and 3,462,289, which are incorporated by reference herein.

[0040] Shaped carbon/carbon composite parts for semiconductor processing components can be made either integrally before or after carbonization, or can be made of sections of material joined into the required shape, again either before or after carbonization.

[0041] Once the general shape of the carbon/carbon composite article is fabricated, the piece can be readily machined to precise tolerances, on the order of about 0.1 mm or less. Further, because of the strength and machinability of carbon/carbon composites, in addition to the shaping possible in the initial fabrication process, carbon/carbon composites can be formed into shapes for components that are not possible with graphite.

[0042] The at least one high purity carbon/carbon composite according to the present invention has the properties of conventionally produced carbon/carbon composites, yet has improved purity resulting from the process for the production of a semiconductor standard composite of the present invention.

[0043] According to the inventive process, fiber (reinforcement) purity may be enhanced by the carbon fiber reinforcement being heat treated in a non-oxidizing (inert) atmosphere to a temperature of about 2400° C. (4350° F.) to about 3000° C. to remove impurities. This heat treatment further sets the reinforcements, avoiding shrinkage in later procedures.

[0044] Carbon matrix purity is enhanced by the utilization of high purity matrix precursors in the impregnation of the heat treated carbon reinforcement. The purity level of the carbon sources should be less than about 50 ppm metals. For example, the phenolic resins should contain less than about 50 ppm metals, should utilize non-metallic accelerators for cure, and preferably should be made in a stainless steel reactor.

[0045] The impregnated reinforcements, or prepregs, are staged, laid-up, cured and carbonized (or pyrolyzed) conventionally, except that processing conditions are maintained at semiconductor standards. The carbonized part is then densified by chemical vapor impregnation or liquid pressure impregnation, using the carbon source materials mentioned above.

[0046] In the chemical vapor deposition (CVD) densification of the carbonized part, precautions are taken not to introduce any elemental impurities in the CVD furnace. Prior to processing the carbonized parts, the furnace may be purged by running an inert gas, such as argon, helium or nitrogen, through it for several heat treat cycles at about 2400° C. to about 3000° C.

[0047] After the component has been formed by the densification of the carbonized part, the component is further heat treated at 2400° C. to about 3000° C. in a non-oxidizing or inert atmosphere to ensure graphitization of the structure and to remove any impurities that may have been introduced. The period of time for this procedure is calculated based upon graphitization time/temperature kinetics, taking into account furnace thermal load and mass. The component

may be machined, if desired, to precise specifications and tolerances, as discussed above.

[0048] In a further purification procedure, the heat treated components may be further heat treated at 2400° C. to about 3000° C. in a halogen atmosphere to remove any remaining metallic elements as the corresponding volatile halides. Suitable halogens include fluorine, chlorine, and bromine, with chlorine being preferred. The purification treatment may be terminated when no metallic species are detected in the off-gas.

[0049] High purity graphite components are produced by a technique that is well known in the art. Graphite components are fabricated and subsequently exposed to temperatures between about 1800° C. and about 2500° C. in a halogen atmosphere to remove any remaining metallic elements as the corresponding volatile halides. Suitable halogens include fluorine, chlorine, and bromine, with chlorine being preferred. The purification treatment may be terminated when no metallic species are detected in the off-gas.

[0050] Throughout the production process, great care is taken not to contaminate any parts. As discussed above, processing is performed to semiconductor standards, including the use of laminar air flow in work areas which ensure ISO 9000 conditions.

[0051] High purity carbon/carbon composites prepared according to the present invention were analyzed by inductively coupled plasma spectroscopy (ICP) in comparison with conventional graphite components, the latter of which was also analyzed by atomic absorption spectroscopy (AAS). The results are shown in Table I below.

TABLE I

Element (ppm)	Graphite (1)	Detection Limit (2)	High Purity C/C Level (2)
Aluminum	<0.08	0.1	ND
Calcium	0.13	0.1	ND
Chromium	<0.07	0.01	ND
Copper	<0.08	0.02	ND
Iron	0.09	0.04	0.18
Magnesium	<0.02	0.02	ND
Manganese	<0.08	0.01	ND
Nickel	<0.10	0.04	ND
Potassium	<0.10	4	ND
Sodium	<0.05	0.2	ND
Vanadium	<0.07	0.02	0.24

(1) by ICP, AAS

(2) by ICP

ND-Not Detected

[0052] High purity carbon/carbon composites prepared according to the present invention were analyzed by inductively coupled plasma spectroscopy in comparison with conventional carbon/carbon composites, the latter of which was analyzed by high temperature halonization, and the results are shown in Table II below.

TABLE II

Element (ppm)	Conventional C/C (1)	Detection Limit (2)	High Purity C/C Level (2)
Aluminum	4	0.1	ND
Calcium	10-30	0.1	ND

TABLE II-continued

Element (ppm)	Conventional C/C (1)	Detection Limit (2)	High Purity C/C Level (2)
Chromium	<0.32	0.01	ND
Copper	<0.06	0.02	ND
Iron	3-5	0.04	0.18
Magnesium	3-5	0.02	ND
Manganese	0.034	0.01	ND
Molybdenum	1	0.02	ND
Nickel	ND	0.04	ND
Phosphorous	5.8	0.02	ND
Potassium	ND	4	ND
Sodium	4.8	0.2	ND

(1) by High Temperature Halonization

(2) by Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (ICP)

ND = Not Detected

[0053] As shown in Tables I and II, the high purity carbon/carbon composites of the present invention are below the detection limit for inductively coupled plasma spectroscopy analysis for the metals Al, Ca, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, and P. Metal impurities are shown to be present in graphite, but at levels that are below 0.14 ppm for all metals tested, below 0.1 ppm for Al, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, and V, and below the detection limit by Inductively Coupled Plasma Spectroscopy for Al, Mg and Na. Metal impurities are also found in conventional carbon/carbon composite materials (except for nickel and potassium).

[0054] Carbon/carbon composites produced according to the invention were ashed and the diluted residue further analyzed by inductively coupled plasma spectroscopy for metals content in addition to those metals tested above. As demonstrated in Table III below, the concentration of these metals, Ag, Ba, Be, Cd, Co, Pb, Sr, and Zn, was also below the detection limit for the analytical technique.

TABLE III

ELEMENT	DETECTION LIMIT (PPM)	HIGH PURITY C/C LEVEL
Barium	0.01	ND
Beryllium	0.01	ND
Cadmium	0.01	ND
Cobalt	0.02	ND
Lead	0.2	ND
Silver	0.02	ND
Strontium	0.02	ND
Zinc	0.02	ND

ND = Not Detected

[0055] Hybrid susceptor components, according to the invention, can be used in semiconductor processing without first coating the component, although it is preferable to precoat the components prior to use, in order to lock down any particles which may have formed as a result of the composite fabrication or machining process. A coating may be desired in the event of a change in the process furnace atmosphere. Components can readily be coated with a protective refractory coating, such as refractory carbides, refractory nitrides, and, particularly with regard to components to be used in the production of gallium arsenide crystals, refractory borides. Preferred refractory coatings are silicon carbide, silicon nitride, boron nitride, pyrolytic boron nitride and silicon boride. Graded or layered coatings of the carbides, nitrides and borides may also be used.

[0056] Advantages of hybrid crucible susceptors over both carbon/carbon (C/C) composite and traditional graphite susceptors, particularly with regard to semiconductor processing such as in the semiconductor crystal growing process furnace, arise from two factors. The first is the ability to distribute corrosion evenly over the C/C composite component or components. The second is the greater thickness and density, and therefore overall resistance to corrosion, of the graphite component or components in comparison to one piece C/C susceptors. The graphite components of the hybrid crucible susceptor are exposed to more chemically reactive high temperature corrosive gases than the C/C composite components.

[0057] The high purity, semiconductor standard carbon/carbon composite components of the present invention can be produced to exhibit a density of about 1.6 to about 2 g/cc, and a porosity of about 2 to about 25%. These high purity composites generally range in tensile strength from about 25 to about 100 ksi, in tensile modulus from about 3 to about 30 msi, in flexural strength from about 15 to about 60 ksi, in compressive strength from about 10 to about 50 ksi, and in fractural toughness as measured by Izod impact, about 5 to about 25 ft-lb/in.

[0058] Such high purity composite components exhibit a thermal conductivity of about 20 to about 500 W/mK in plane and about 5 to about 200 W/mK cross-ply, and thermal expansion coefficients (CTE) of zero to about 2×10^{-6} m/m/° C. in plane and about 6×10^{-6} m/m/° C. to about 10×10^{-6} m/m/° C. cross ply. Thermal emissivity of the high purity composites is about 0.4 to about 0.8. The electrical resistivity of the high purity composites is about 1×10^{-4} to about 1×10^{-2} ohm-cm.

[0059] High purity graphite components display similar properties when compared to high purity carbon/carbon composite components. The high purity graphite components typically have a flexural strength of about 8 to about 9 ksi, a compressive strength of about 15 to about 20 ksi, a fracture toughness as measured by Izod impact of about 1 ft lb/in, a thermal expansion coefficient of about 2×10^{-6} m/m/° C. and about 10×10^{-6} m/m/° C., an in-plane thermal conductivity of about 70 to about 130 W/mK, a thermal emissivity of about 0.5 and about 1.0, and an electrical resistivity of about 1.2×10^{-3} to about 2.2×10^{-3} ohm-cm. High purity carbon/carbon composite and graphite components used in the present invention were produced and exhibited the properties demonstrated in Table IV below.

TABLE IV

PROPERTY	UNITS	CARBON/ CARBON COMPOSITE	GRAPHITE
Density	g/cc	1.65 - 1.75	1.70 - 1.85
Melt Point*	° C.	3650	3660
Tensile Strength	Ksi	35	1.3
Tensile Modulus	Msi	16	1.2
Flexural Strength	Ksi	25	7.5
Compressive Strength	Ksi	30	13
Fracture Toughness	Izod ft lb/in	13	1
CTE-with ply	m/m/° C.	1.4×10^6	$3.3 - 5.3 \times 10^6$
CTE-across ply	m/m/° C.	6.3×10^6	NA
Thermal Conductivity	W/mK	50 - 160	70 - 130
Porosity	%	8	10 - 18
Thermal Emissivity		0.52	0.77

TABLE IV-continued

PROPERTY	UNITS	CARBON/ CARBON COMPOSITE	GRAPHITE
Resistivity @ 1500° C.	Ω-cm	0.0010	0.0012 - 0.0022

*Sublimation Temperature

[0060] According to the present invention, the high purity, semiconductor standard carbon/carbon composites are formed into an upper portion of a crucible susceptor. These components are useful in the Czochralski crystal growing furnace for producing semiconductor crystals of silicon, as well as other semiconductor materials such as gallium arsenide and cadmium zinc telluride, by pulling a crystal from a semiconductor melt.

[0061] According to the invention therefore, Czochralski process furnace crucible susceptors have been fabricated, comprising at least one high purity, semiconductor standard composite component including a carbon fiber reinforced carbon matrix, and at least one high purity, semiconductor standard graphite component, both of which have a total level of metal impurity below about 10 ppm, preferably below about 5 ppm, and more preferably having a level of metal impurity below 0.14 ppm for the metals Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, V. More preferably, the graphite and carbon/carbon composite components have a metal impurity level below 0.1 ppm for Al, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, and, V. Most preferably, the graphite and carbon/carbon composite components have a metal impurity level below the detection limit of inductively coupled spectroscopy for the metals for Al, Mg and Na.

[0062] The high purity hybrid susceptors have been used in the Czochralski crystal growing process for pulling a silicon ingot from a silicon melt. In this process, the silicon melt was formed in a quartz crucible, which was intimately supported within the furnace by the susceptor.

[0063] As shown in the sectional schematic of FIG. 1, a typical Czochralski semiconductor processing reactor comprises a furnace 10 having a water jacketed stainless steel wall 11 to enclose the processing area. Insulation, not shown, protects the wall from the internal heating elements 12. Disposed radially inwardly of heating elements 12 is the crystal- or ingot-pulling zone 13, where the semiconductor material is melted and processed.

[0064] Within crystal pulling zone 13, a crucible 14, suitably made of quartz, is intimately supported by a high purity hybrid crucible susceptor 15 which rests either on a refractory hot surface, insulation, an axle for rotation of the crucible susceptor 15, or another furnace component (not shown). An upper portion 15a of hybrid crucible susceptor 15 is comprised of a high purity carbon/carbon composite material, while a base 15b of hybrid crucible susceptor 15 is comprised of a high purity graphite material. A sealing member 15c is also comprised of a high purity graphite material. The semiconductor material is heated within the crucible 14 to form a melt 16, from which a crystal or ingot 17 is drawn by conventional crystal drawing means 18, such as a weighted pulley. The semiconductor material is highly pure, electronic quality silicon or gallium arsenide. The

crystal pulling zone 13 may be maintained at a subatmospheric pressure, by means for evacuating the furnace (not shown).

[0065] As shown in FIG. 1, outside heating elements 12 and crystal pulling zone 13 is disposed a furnace heat shield or furnace tube liner 19, comprising high purity graphite or carbon/carbon composite. Crucible susceptor 15, and particularly heat shield or tube liner 19, protect crystal pulling zone 13 and melt 16 and crystal 17 contained therein from potentially contaminating elements. Alternatively, a heat shield can be disposed radially outside of the heating elements in order to contain heat within the crystal pulling zone and prevent its dissipation radially (not shown).

[0066] These high purity composite components provide a stable thermal environment in which the solidification of crystal or ingot 17 is permitted to proceed without non-uniformity causing thermal excursions. Heat shield 19 as shown in FIG. 1, helps to maintain crystal pulling zone 13 at an optimum temperature for the semiconductor material being processed such as about 1450° C. for silicon, even though the outer surface of the shield, exposed to the heating elements 12, may experience a much higher temperature such as 1500° C. to 2000° C. Crucible susceptor 15 intimately supports the crucible 14, which may soften and begin to "flow" at operating temperatures. The susceptor 15 maintains the structural integrity of the crucible 14 during operation.

[0067] As shown in FIG. 1, susceptor 15 comprises an upper portion 15a, a base 15b and a sealing member 15c. Base 15b and sealing member 15c are graphite while upper portion 15a is carbon/carbon composite. The graphite components form a structure which curves upward to approximately the point at which the inside surface becomes cylindrical, forming a lower portion of the inner side walls of the susceptor. In this example, upper portion 15a preferably fits onto base 15b as an upper sleeve to form a top portion of the side walls of the susceptor. Base 15b may be engineered to include an annular ledge 20, such that upper portion 15a rests on and is at least partially supported by annular ledge 20 of base 15b. Annular ledge 20 may also be engineered to engage a sealing member 15c. Alternately, the structures formed by base 15b and sealing member 15c may be engineered as a single piece (not shown). Upper portion 15a, base 15b, and sealing member 15c are preferably engineered with reference to the coefficients of expansion of the parts, such that upper portion 15a, base 15b, and sealing member 15c become closely engaged at the operating temperature of the furnace, most preferably, forming an interference fit at the operating temperature of the furnace. According to this example, crucible 14 is directly supported by upper portion 15a, base 15b, and sealing member 15c. In the course of operation of furnace 10 containing susceptor 15, deposits of silicon carbide or other compounds may form on sealing member 15c. As these deposits continue to form, they may alter the close tolerance between sealing member 15c and upper portion 15a. If these alterations become great enough, stress may be placed on the components of susceptor 15 during operation of the furnace, possibly resulting in the introduction of cracks into base 15b or sealing member 15c. Therefore, sealing member 15c may be removed after one or more uses for cleaning or replacement.

[0068] FIG. 2 shows an alternative design for a hybrid crucible susceptor 21. Susceptor 21 has an inner surface 23

and an outer surface 25. In this embodiment, susceptor 15 comprises a base 22 and an upper portion 24. Base 22 of susceptor 21 is comprised of graphite. Upper portion 24 of susceptor 21 is comprised of carbon/carbon composite material. Base 22 also has a protruding member 26 which extends upward from the surface of base 22. Protruding member 26 is preferably located at or near the center of base 22. When assembled in susceptor 21, protruding member 26 of base 22 directly supports at least a portion of crucible 14. Upper portion 24 is cup-shaped or curved, with an aperture or orifice 28 preferably located in the region of upper portion 24 that corresponds to the bottom of a cup or curve. In such an embodiment, upper portion 24 fits on top of and is at least partially supported by base 22, with protruding member 26 mating with aperture or orifice 28. Protruding member 26 is preferably engineered to extend upward from the remainder of base 22 a distance essentially equal to the thickness of upper portion 24 adjacent to orifice 28 such that protruding member 26 completes the arc of an inner surface of upper portion 24 interrupted by orifice 28. In such an embodiment, when upper portion 24 is engaged on base 22, upper portion 24 and base 22 present an essentially unitary inner surface 23 of susceptor 21 at the operating temperature of the furnace. Stated another way, when assembled and at the operating temperature of a crystal pulling process, the susceptor preferably has an inner surface that is essentially smooth and uninterrupted. As in the previously described embodiment, base 22 and upper portion 24 are preferably engineered with reference to the coefficients of expansion of the parts, such that the two components become closely engaged, most preferably forming an interference fit, at the operating temperature of the furnace. In this way, crucible 14 is directly supported by both protruding member 26 of base 22 and upper portion 24 of susceptor 15. Susceptor outer surface 25 may taper in such a way that upper portion 24 is thicker at or near its top edge than it is adjacent to orifice 28. Such a configuration provides susceptor 21 with greater thickness in those regions susceptible to greater corrosion.

[0069] FIG. 3 shows an alternative design for a hybrid crucible susceptor 27. In this embodiment, susceptor 27 comprises a plug base 35 and an upper portion 36. Plug base 35 is comprised of graphite. Upper portion 36 is comprised of high purity carbon/carbon composite material. Upper portion 36 is cup-shaped or curved, with an aperture or orifice 38 preferably located in the region of upper portion 24 that corresponds to the bottom of a cup or curve. Upper portion 36 fits on top of a pedestal 37 or other supporting device, either directly (not shown) or indirectly by resting on a pedestal spacer 39 which rests on pedestal 37. Plug base 35 directly fits onto pedestal 37. The dimensions of pedestal 37, plug base 35 and upper portion 36 are preferably engineered such that plug base 35 completes the arc of an inner surface of upper portion 36 interrupted by orifice 38. In this way, when susceptor 27 is assembled, it presents an essentially unitary inner surface to a crucible at a temperature at which a crystal ingot is pulled. As in previous embodiments, pedestal 37, plug base 35 and upper portion 36 of susceptor 27 are preferably engineered with reference to the coefficients of expansion of the parts, such that the components become engaged at the operating temperature of the furnace, preferably forming an interference fit.

[0070] As shown in FIG. 4, the crucible susceptor 30 has a high purity composite upper side wall 31, a top opening 32 and a high purity graphite base 33. The interior of the

crucible susceptor 30 is shaped to hold the particular crucible design for which it was intended, and thus the base 33 can be scooped in the form of a bowl and can optionally contain a ridge 34 such as for nesting the crucible. Upper side wall 31 may contain fixturing holes 35 for mounting the susceptor 30.

[0071] In an alternative embodiment shown in FIG. 5, the crucible susceptor 40 also has a high purity composite upper side wall 41, a top opening 42 and a high purity graphite base 43. Base 43 may also be scooped, and base 43 and side wall 41 may optionally contain one or more ridges 44. Fixturing holes 45 may be present in the side wall 41. The base 43 can contain a high purity composite or graphite fitting 46 which defines an engagement zone 47 that may engage an axle for rotating the crucible/crucible susceptor assembly, an exhaust tubing for lowering the pressure of the furnace interior, or another furnace component. The ease of fabrication of the high purity carbon/carbon composite materials prior to carbonization, and their machinability after carbonization, permits the fabricating the furnace components into any desired configuration.

[0072] The present invention also provides a single crystal growing process for pulling a single crystal ingot from a crystal material melt. According to this process, the hybrid crucible susceptor, as described above, is used to intimately support a crucible which contains a crystal material melt. The crystal material may be sapphire, silicon, gallium arsenide, or cadmium zinc telluride, for example. Also according to the present invention, the hybrid crucible susceptor may be utilized in a Czochralski crystal growing process for pulling a semiconductor ingot from a semiconductor material melt. In such a process, the semiconductor material may be silicon, gallium arsenide, or cadmium zinc telluride.

[0073] Use of the hybrid susceptor according to the process of present invention provides the following improvements for the crystal grower, in the CZ process and related single crystal pulling operations. The crucible can be completely contained, eliminating the need for additional spill containment resources. Thermal management of the crystal growing furnace hot zone is improved, thus providing energy savings and improvement of crystal quality by a reduction of crystal dislocations. The effective size of the hot zone for a given fixed furnace vessel or furnace size is increased, by a reduction in the susceptor side thickness, thus providing an increase in the amount of crystal growing melt, such as polysilicon, which can be placed in the correspondingly enlarged quartz crucible. The hybrid susceptor has a greatly increased lifetime relative to conventional graphite susceptors and carbon/carbon composite susceptors, due to an increased number of heating and cooling cycles which the hybrid susceptor can tolerate prior to replacement.

[0074] The carbon/carbon susceptor component of the present invention is preferably fabricated with a two dimensional, continuously woven carbon fiber fabric. This continuous fiber, ply lay-up structure provides a susceptor having over ten times the physical properties of the existing graphite components. Additionally, carbon/carbon susceptor components do not exhibit catastrophic failures under elevated temperature conditions in an argon atmosphere.

[0075] The dimensions of the carbon/carbon susceptor upper section and graphite susceptor lower section are

configured with regard to the coefficients of expansion of the two materials such that the upper section and the lower section fit closely together at the operating temperature of a crystal pulling furnace such as a CZ process furnace.

[0076] The increase in furnace hot zone achieved according to the present invention is directly derived from the reduction in the susceptor side ring thickness. The carbon/carbon susceptor component thickness preferably ranges from about 3 mm up to about 9 mm. This is a total reduction in part thickness over graphite of about 50 percent up to about 85 percent. The corresponding difference between the hybrid susceptor and graphite susceptor part thickness translates into a 25 to 50 mm increase in hot zone size. This means that a single crystal grower can increase its capacity by up to 24%. This can also allow for the production of crystals with a larger diameter than would otherwise be possible with a conventional graphite susceptor.

[0077] The decreased mass of the components of the present invention compared to graphite susceptors provides a faster heat-up and cool-down times for a crystal pulling furnace equipped with the susceptor of the present invention.

[0078] The following further advantages have been realized using the high purity composite components of the present invention in the CZ crystal growing apparatus. The improved durability of the hybrid susceptor results in a reduction in furnace downtime. The hybrid susceptor of the present invention may provide a typical lifetime improvement of 110 to 150 percent, compared to prior susceptors. The durability of the high purity carbon/carbon composite components is due to their superior thermal and mechanical properties.

[0079] The use of high purity carbon/carbon composite components in the CZ crystal growing reactor results in significant improvements in the yield of silicon wafers that are classified as "good for structure". The yield of "good for structure" wafers produced with graphite furnace components was 68 percent, while the yield of "good for structure" wafers produced with hybrid furnace components was 72 percent. It should be noted that in the silicon semiconductor wafer manufacturing industry, a 1 percent increase in yield is regarded as extremely financially significant. This difference in good for structure yield may be attributable to the superior control of thermal conductivity throughout the high purity carbon/carbon composite components over time. Very little degradation of thermal properties of the inventive materials was observed. It is envisioned that silicon material produced using the susceptor of the present invention will exhibit a minority carrier lifetime of greater than 400 microseconds.

[0080] Regarding power consumption, the electrical power required by a CZ furnace equipped with hybrid components was significantly less than that of a similar furnace equipped with conventional graphite parts. This is due to the superior thermal characteristics of the high purity carbon/carbon composite components, as shown above. This power savings is very significant, in terms of capital requirements as well as operating costs.

[0081] Therefore, the present invention provides the production and use of hybrid crucible susceptors comprising graphite and carbon/carbon composite components for use

in semiconductor processing. The cost and durability advantages of the inventive susceptor with respect to graphite and carbon/carbon composite susceptors have been demonstrated, as shown above. It should be understood that the present invention is not limited to the specific embodiments described above, but includes the variations, modifications and equivalent embodiments that are defined by the following claims.

We claim:

1. A crucible susceptor for a crystal growing process for pulling a crystal ingot from a crystal material melt in a crucible, comprising:

at least one high purity composite component containing a carbon fiber reinforced carbon matrix, said at least one high purity composite component having a total level of metal impurity less than about 10 parts per million; and

at least one high purity graphite component, said at least one high purity graphite component having a total level of metal impurity less than about 10 parts per million.

2. The crucible susceptor of claim 1, wherein the carbon matrix is reinforced with a two dimensional, continuously woven carbon fiber fabric.

3. The crucible susceptor of claim 1, wherein the crucible susceptor comprises a lower section and an upper section, wherein the at least one high purity graphite component comprises the lower section and the at least one high purity composite component comprises the upper section.

4. The crucible susceptor of claim 3, wherein the upper section is essentially cylindrical and wherein the upper section fits onto the lower section as an upper sleeve to form a top portion of the side walls of the susceptor.

5. The crucible susceptor of claim 3, wherein the lower section extends upward at least to the point at which an inside surface of the susceptor becomes cylindrical.

6. The crucible susceptor of claim 3, wherein the upper section and the lower section of the crucible susceptor form an interference fit at a temperature at which a crystal ingot is pulled.

7. The crucible susceptor of claim 1, additionally comprising a refractory coating selected from the group consisting of carbides, borides, and nitrides.

8. The crucible susceptor of claim 1, additionally comprising a refractory coating selected from the group consisting of silicon carbide, silicon nitride, boron nitride, pyrolytic boron nitride and silicon boride.

9. The crucible susceptor of claim 1 wherein said metal impurity is selected from the group consisting of Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, V and mixtures thereof.

10. The crucible susceptor of claim 1 wherein the at least one high purity composite component and the at least one high purity graphite component have a total level of metal impurity less than about 5 parts per million.

11. The crucible susceptor of claim 1 wherein the at least one high purity composite component and the at least one high purity graphite component have a level of metal impurity for any one metal less than about 0.14 parts per million.

12. The crucible susceptor of claim 1 wherein the at least one high purity composite component has at least one property selected from the group consisting of:

a flexural strength of greater than or equal to about 15 ksi;
a compressive strength of greater than or equal to about 10 ksi;

a fracture toughness as measured by Izod impact of greater than or equal to about 5 ft lb/in;

an in-plane thermal expansion coefficient of zero to about 6×10^{-6} m/m/° C.;

a cross-ply thermal expansion coefficient of about 6×10^{-6} m/m/° C. and about 10×10^{-6} m/m/° C.;

an in-plane thermal conductivity of about 20 to about 500 W/mK;

a cross-ply thermal conductivity of about 5 to about 200 W/mK;

a thermal emissivity of about 0.4 and about 0.8;

an electrical resistivity of about 1×10^{-4} to about 1×10^{-2} ohm-cm.

13. The crucible susceptor of claim 1 wherein the at least one high purity graphite component has at least one property selected from the group consisting of:

a flexural strength of greater than or equal to about 8 ksi;
a compressive strength of greater than or equal to about 15 ksi;

a fracture toughness as measured by Izod impact of greater than or equal to about 1 ft lb/in;

a thermal expansion coefficient of about 2×10^{-6} m/m/° C. and about 10×10^{-6} m/m/° C.;

an in-plane thermal conductivity of about 70 to about 130 W/mK;

a thermal emissivity of about 0.5 and about 1; and

an electrical resistivity of about 1.2×10^{-3} to about 2.2×10^{-3} ohm-cm.

14. The crucible susceptor of claim 1, wherein the at least one high purity composite component forms a cup-shaped upper section, said upper section having an orifice located in the region of the upper section corresponding to the bottom of a cup, wherein the at least one high purity graphite component forms a base of the susceptor, said base being shaped in such a way that a portion of said base engages said orifice and said upper section and said lower section form an interference fit at an operating temperature of a crystal growing process.

15. The crucible susceptor of claim 14, wherein the susceptor has an inner surface and wherein the portion of the base which engages said orifice completes the arc of the inner surface of the upper portion interrupted by said orifice, such that the inner surface of the crucible susceptor is essentially smooth and uninterrupted.

16. The crucible susceptor of claim 15 wherein the thickness of the upper section tapers upwardly such that the upper section is thinner at a top edge than it is adjacent to the orifice.

17. A single crystal growing process for pulling a single crystal ingot from a crystal material melt, comprising:

providing a crystal material melt in a crucible, and,

intimately supporting the crucible with a crucible susceptor containing at least one high purity composite com-

ponent containing a carbon fiber reinforced carbon matrix, said at least one high purity composite component having a total level of metal impurity less than about 10 parts per million, and at least one high purity graphite component, said at least one high purity graphite component having a total level of metal impurity less than about 10 parts per million.

18. The process of claim 17, wherein the high purity composite component contains a carbon matrix reinforced with a two dimensional, continuously woven carbon fiber fabric reinforcement.

19. The process of claim 17, wherein the crystal material is selected from the group consisting of sapphire, silicon, gallium arsenide and cadmium zinc telluride.

20. The process of claim 17, wherein the crucible susceptor comprises a lower section and an upper section, wherein the at least one high purity graphite component comprises the lower section and the at least one high purity composite component comprises the upper section.

21. The process of claim 20, wherein the lower section extends upward at least to the point at which the inside surface of the susceptor becomes cylindrical.

22. The process of claim 20, wherein the upper section and the lower section of the crucible susceptor form an interference fit at a temperature at which a crystal ingot is pulled.

23. A Czochralski crystal growing process for pulling a semiconductor ingot from a semiconductor material melt, including:

providing the semiconductor material melt in a quartz crucible, and,

intimately supporting the crucible with a crucible susceptor containing at least one high purity composite component containing a two dimensional, continuously carbon fiber reinforced carbon matrix, said at least one high purity composite component having a total level of metal impurity less than about 10 parts per million, and at least one high purity graphite component, said at least one high purity graphite component having a total level of metal impurity less than about 10 parts per million.

24. The process of claim 23, wherein the semiconductor material melt is selected from the group consisting of silicon, gallium arsenide and cadmium zinc telluride.

25. The process of claim 23, wherein the crucible susceptor comprises a lower section and an upper section, wherein the at least one high purity graphite component comprises the lower section and the at least one high purity composite component comprises the upper section.

26. The process of claim 25, wherein the lower section extends upward at least to the point at which the inside surface of the susceptor becomes cylindrical.

27. The process of claim 25, wherein the upper section and the lower section of the crucible susceptor form an interference fit at a temperature at which a semiconductor ingot is pulled.

* * * * *

HPS Trailer Page
for
EAST

UserID: JAftergut_Job_1_of_1
Printer: cp3_6c23_gbgpptr

Summary

<u>Document</u>	<u>Pages</u>	<u>Printed</u>	<u>Missed</u>	<u>Copies</u>
US20020166503	14	14	0	1
Total (1)	14	14	0	-

JAftergut_Job_1_of_2

Printed by HPS Server
for

EAST

Printer: cp3_6c23_gbgqptr

Date: 03/05/03

Time: 08:44:12

Document Listing

Document	Selected Pages	Page Range	Copies
US20020185061 ✓	14	1 - 14	1
US006136094	16	1 - 16	1
US004225569	14	1 - 14	1
JP2000185995A ✓	6	1 - 6	1
JP410158090A ✓	5	1 - 5	1
JP410152391A ✓	12	1 - 12	1
JP409263482A ✓	5	1 - 5	1
EP000913504A1 ✓	19	1 - 19	1
JP11255587A ✓	0	0 - 0	1
JP11255586A	0	0 - 0	1
Total (10)	91	-	-

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-263482

(43)公開日 平成9年(1997)10月7日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 15/10			C 3 0 B 15/10	
	29/06	5 0 2	29/06	5 0 2 B
H 0 1 L 21/208			H 0 1 L 21/208	P

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-97415

(22)出願日 平成8年(1996)3月28日

(71)出願人 000228338

日本カーボン株式会社

東京都中央区八丁堀2丁目6番1号

(72)発明者 田中義和

神奈川県横浜市港南区丸山台2-36-30

(72)発明者 久米将実

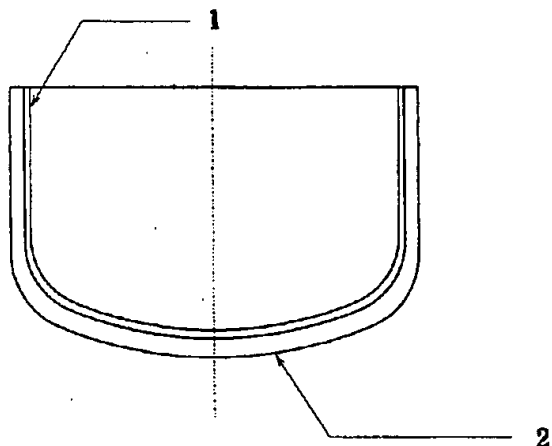
神奈川県横浜市鶴見区生麦3-8-12

(54)【発明の名称】 シリコン単結晶引上げ用炭素繊維強化炭素ルツボ

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 シリコン単結晶引上げ用のルツボにつき、全体が炭素繊維強化炭素で構成され生産性、強度、化学反応に対する耐消耗性等において優れたルツボを提供する。

【解決手段】 シリコン単結晶引上げ用の炭素繊維強化炭素（以下C/C）製ルツボにつき、ルツボ内側をフェルト又はクロス製のC/Cで構成し、外側をフィラメントワインディング成形によるC/Cで構成したもの。また同様のC/Cルツボにおいて直胴部のC/CとR部と底が一体となった底部C/Cとから構成してなるシリコン単結晶引上げ用ルツボ。



【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素繊維強化炭素材（以下C/C）のシリコン単結晶引上用ルツボであって、ルツボ内側を炭素繊維クロス積層体または炭素繊維フェルト積層体を用いたC/C材とし、ルツボ外側をフィラメントワインディング法により成形したC/Cで構成した二層よりなるシリコン単結晶引上用炭素繊維強化炭素ルツボ。

【請求項2】C/C製シリコン単結晶引上用ルツボにおいて、ルツボ表面を全て積層平面とする積層断面露出のないC/C材で構成したことを特徴とするシリコン単結晶引上用炭素繊維強化炭素ルツボ。

【請求項3】C/C材より構成されたシリコン単結晶引上用ルツボであって、ルツボの直胴部分とR部と底が一体となった底部分の2分割にしたことを特徴とするシリコン単結晶引上用炭素繊維強化炭素ルツボ。

【請求項4】C/C材より構成されたシリコン単結晶引上用ルツボであってルツボ直胴部分とR部と底が一体となった底部分とを別個に成形して、接合した後更に焼成、必要に応じて含浸緻密化、黒鉛化して一体化したことを特徴とする炭素繊維強化炭素ルツボ。

【請求項5】C/C材より構成されたシリコン単結晶引上用ルツボであって、ルツボの内側を縦割り3分割のC/C材ユニットとし、外側に一体のC/C製直胴部を挿入し4部品で構成したことを特徴とする炭素繊維強化炭素ルツボ。

【請求項6】C/C材より構成されたシリコン単結晶引上用二重型ルツボであって、ルツボの内側を縦割り3分割のC/C材ユニットとし、外側を直胴部分とR部と底が一体となった底部分とからなり、5部品で構成したことを特徴とする炭素繊維強化炭素ルツボ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は炭素繊維強化炭素材（以下C/Cという）のシリコン単結晶引上用ルツボに関する。

【0002】

【従来の技術】従来よりチョクラルスキー法（以下CZ法）による半導体のシリコン単結晶製造用のルツボとして黒鉛製ルツボが主に使用されていた。この黒鉛ルツボは内部に石英ルツボを収容して使用するが、黒鉛材と黒鉛材の表面部に生成したSiCとの熱膨張率の差により黒鉛ルツボが変形、破損するなどの問題があった。近年、ウエハーの大型化に伴い使用されるルツボも大型になり、黒鉛材の製造条件の制約があり、直径8"ウエハーまでは現状で対応できても、12"ウエハーさらに直径16"ウエハーの時代には、直径36"、48"の黒鉛ルツボ材が必要となり、ブロック材からの切削加工の為、コスト面でデメリットが増える。この場合、高品位な等方性黒鉛材の製造は困難となる。

【0003】そこで石英との熱膨張率の差が少なく、ま

た高温強度によりすぐれた材料である炭素繊維強化炭素（以下C/C）を用いたルツボが最近、黒鉛ルツボに替えて大型化を指向して使用されてきている。

【0004】このC/CはCZ用ルツボとしてすぐれた材料だが次のように種々の問題もある。

【0005】まずC/Cは炭素繊維を素材として用いているので、製法、素材の形態により、製品の生産性、特性に一長一短が生じる。すなわち大きく分けてC/Cのルツボはフィラメントワインディング成形法（以下FW法）によるものとクロス系またはフェルト系の炭素繊維を用い積層成形したものがあるが、それぞれ次のような問題がある。

【0006】まず、FW法によるC/Cのルツボは機械による成形のため、生産性は良好で品質も安定しており、強度特性にも優れている。

【0007】しかし、繊維同志の絡みが少ないことから、化学反応による消耗に対しては、脆い面がある。つまり、反応の進行に伴い、C/Cのマトリックスの炭素材の方が速く損耗しやすいため、スケルトン化し、ルツボが崩れやすくなる。

【0008】一方、クロス系、フェルト系の素材を用いたC/Cルツボは、繊維同志が絡み合っているため、化学反応による消耗性に対しては強いが、生産性や強度面でやや難がある。つまり、クロス系のものは、積層成形に手間を要するので、生産性の面で劣りフェルト系のものは強度面でやや不足する。

【0009】このようにC/Cルツボは成形法、素材形態の選択によって生産性、特性に一長一短が生じる。

【0010】次にC/Cルツボは、ルツボの上端部は積層断面が露出しており、この断面から化学反応による消耗が進行しやすい問題がある。つまりクロス系の素材を用いたり、FW法により成形したC/Cは積層面の直角方向（厚さ方向）と面内方向では異方性があり特性の差が生じる。

【0011】そしてガスの透過性の面で直角方向と面内方向の差は、大きいと、特にルツボの断面端部からの反応、劣化が進みやすい。

【0012】さらにC/Cルツボは一体成形したものは満足できる製品を得るのが難しく、生産性、成形性が良好でなく、品質面、コスト面で問題があった。

【0013】ルツボの胴部と底部では反応による消耗の度合いに差異があり、反応消耗のより多い底部の損耗により、使用継続ができなくなり、あらためて一体成形したルツボを製造することはコスト高にならざるを得ない。

【0014】そこで他材料とC/C材を組合わせたルツボが考えられ、例えば実公平3-43250号や実用新案登録第3012299号に記載のように胴部をC/C材、底部を黒鉛材で構成したルツボが提案されている。しかし、異種素材を組合わけて構成したルツボは物理特

性、熱膨張率、熱伝導率、強度の面から設計上困難が生じる。

【0015】上記のようにC/C材は高温強度等において、黒鉛材よりすぐれた素材だが、全体をC/C材で構成したシリコン単結晶製造用ルツボは生産性、コスト面、品質面等で十分満足なものを得ることは困難であった。

【0016】

【発明の課題】上記のような問題を踏まえ本発明者は、生産性が良好で、化学反応による耐消耗性や強度にすぐれ、コスト面でもメリットの多い、全体がC/Cより構成されたシリコン単結晶引上用ルツボを提供する。

【0017】

【課題解決の手段】上記のような課題を達成するために本発明者は次のような手段を提案する。まず炭素繊維強化炭素材（以下C/C）のシリコン単結晶引上用ルツボであって、ルツボ内側を炭素繊維クロス積層体または炭素繊維フェルト積層体を用いたC/C材とし、ルツボ外側をフィラメントワインディング法により成形したC/Cで構成した二層よりなるシリコン単結晶引上げ用炭素繊維強化炭素ルツボである。

【0018】次にC/C製シリコン単結晶引上用ルツボにおいて、ルツボ表面を全て積層平面とする積層断面露出のないC/C材で構成したことを特徴とするシリコン単結晶引上用炭素繊維強化炭素ルツボである。

【0019】そしてC/C材より構成されたシリコン単結晶引上用ルツボであって、ルツボの直胴部分とR部と底が一体となった底部分の2分割にしたことを特徴とするシリコン単結晶引上用炭素繊維強化炭素ルツボである。

【0020】次にC/C材より構成されたシリコン単結晶引上げ用ルツボであってルツボ直胴部分とR部と底が一体となった底部分を別個に成形して、接合した後更に焼成、必要に応じて含浸緻密化、黒鉛化して一体化したことを特徴とする炭素繊維強化炭素ルツボである。

【0021】さらにC/C材より構成されたシリコン単結晶引上げ用ルツボであって、ルツボの内側を縦割り3分割のC/C材ユニットとし、外側に一体のC/C製直胴部を挿入し4部品で構成したことを特徴とする炭素繊維強化炭素ルツボである。

【0022】最後にC/C材より構成されたシリコン単結晶引上げ用二重型ルツボであって、ルツボの内側を縦割り3分割のC/C材ユニットとし、外側を直胴部分とR部と底が一体となった底部分とからなり、5部品で構成したことを特徴とする炭素繊維強化炭素ルツボである。

【0023】以下に本発明のC/Cルツボについて図面とともに詳細に説明する。図1は本発明において、請求項1に記載のC/Cルツボで内側にクロス系またはフェルト系C/C材1を用い、外側にFW成形によるC/C材2を用いた二層C/Cルツボである。

【0024】ルツボの内側は、化学反応による消耗が進行しやすいので、繊維が絡みあっている炭素繊維クロス積層体または炭素繊維フェルト積層体を用いることにより、化学反応に対する耐消耗性を高めることができる。

【0025】一方ルツボの外側は、化学反応による消耗を受けにくい、高い強度を要するので、強度にすぐれたFW法によるC/C材を用いて構成する。このように全体を均質なC/C材で構成せず、ルツボを内外側の二層にし、それぞれを別種のC/Cで構成することにより、生産性、強度、耐消耗性等を総合的に考慮してすぐれたC/Cルツボを得ることができる。

【0026】次に図2は請求項2に記載のC/Cルツボで、ルツボ表面を全て積層平面とする積層断面露出のないC/C材で構成したものである。かかるC/Cルツボは、ルツボの端部をさらにC/C材3で覆うようにラップして積層断面の露出をなくすことにより得られる。

【0027】積層断面は、ガス透過性が高く、化学反応による消耗が進行しやすいが、上記のように積層断面の露出をなくし、表面を全て積層平面とすることにより、ルツボ端部からの消耗、劣化を軽減し、ルツボ寿命の延長に寄与することができる。

【0028】図3は、請求項3のC/Cルツボで、ルツボの直胴部分4とR部と底が一体となった底部分5とから構成されたものである。直胴部と底部は単純突き合わせ、テーパ面突き合わせ等により嵌合される。

【0029】このようにルツボの直胴部と底部を分割して、嵌合することにより、一体成形の場合よりも生産性を向上させ、コスト的にもメリットが多いC/Cルツボを得ることができる。

【0030】すなわちR部を含み熱応力を強く受け、また化学反応による消耗率の高い底部を取り替え、消耗の少ない直胴部を継続して使用することにより、ルツボの寿命延長を可能にできる。

【0031】次に図4は、請求項4記載の発明で、やはりルツボの直胴部6とR部を含んだ底部7とを分割して成形し、これを接合した後、焼成、必要に応じて含浸、緻密化し黒鉛化してなるルツボである。接合にあたっては、接合部が嵌合するように適宜な形状に加工することが好ましい。

【0032】かかるルツボは請求項3の発明と同様、生産性、コスト、寿命の面でメリットがあるが、加えて接合部の気密性を十分ならしめ、接合部の化学反応による消耗を防止し、ライフ延長に一層寄与することができる。

【0033】図5は、請求項5記載の発明で、ルツボの内側を縦割り3分割ユニット8とし、外側に一体のC/C製直胴部9を挿入して、4部品で構成したルツボである。

【0034】外側に一体の直胴部を設けることにより、内側の3分割ユニットを拘束し、ルツボの開きを防止す

ることが可能になる。4部品で構成することにより、一体成形の場合よりも成形が容易で、生産性が向上する。

【0035】内側の3分割ユニットは損耗が多く、これを取り替え、外側の損耗の少ない直胴部は継続して使用することにより、ルツボ寿命を延長することができる。

【0036】図6は請求項6記載の発明で、ルツボ内側は縦割り3分割のユニット10とし、ルツボ外側は直胴部分11とR部と底が一体となった底部分12とからなり、5部品で構成されたルツボである。

【0037】これは、上記請求項5の4部品よりなるルツボと同様、一体成形よりも生産性が大きく、内側の3分割ユニットの開きを防止できる。また内側のユニットを交換し、外側を継続使用していくことにより、ルツボ寿命を高めることができる。

【0038】さらに、この部品により構成したルツボは、内側の3分割ユニットの接合部を完全に覆うことができ、これによりガスの通気性を軽減させ、化学反応による消耗を低減させるのにより効果が大きく、ルツボの寿命延長に一層寄与できる。

【0039】

【発明の効果】本発明によると、全体をC/C材で構成したシリコン単結晶引上げ用ルツボにつき、高温強度にすぐれ、化学反応による耐消耗に対しても寿命延長に効果が高いルツボが得られる。製品特性、生産性、コスト面を総合的に考慮してすぐれたC/Cルツボを提供でき、工業上きわめて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の請求項1記載のC/Cルツボを示すもので、内側にクロス系またはフェルト系C/C材を用い、外側にはFW成形によるC/C材を用いた二層のル

ツボである。

【図2】本発明の請求項2記載のC/Cルツボを示すもので、ルツボ表面を全て積層平面とする積層断面露出のないC/C材で構成したルツボである。

【図3】本発明の請求項3記載のC/Cルツボを示すもので、ルツボの直胴部分とR部と底が一体となった底部分とから構成されたルツボである。

【図4】本発明の請求項4記載のC/Cルツボを示すもので、ルツボの直胴部分とR部を含んだ底部とを分割して成形し、嵌合したルツボである。

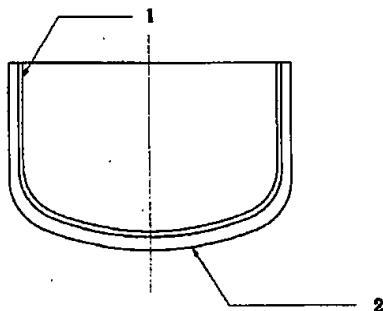
【図5】本発明の請求項5記載のC/Cルツボを示すもので、ルツボの内側を縦割3分割ユニットとし、ルツボ外側はC/C製直胴部を挿入したルツボである。

【図6】本発明の請求項6記載のC/Cルツボを示すもので、ルツボ内側は縦割3分割ユニットとし、外側は、直胴部分とR部と底が一体となった底部分とからなるルツボである。

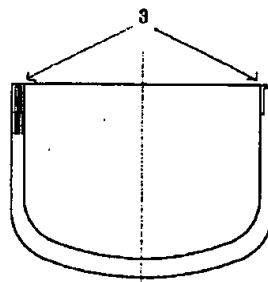
【符号の説明】

- 1 クロス系またはフェルト系C/C材
- 2 フィラメントワインディング成形によるC/C材
- 3 ルツボ端部を覆うためのC/C材
- 4 ルツボの直胴部分
- 5 ルツボの底部分
- 6 ルツボの直胴部分
- 7 ルツボの底部分
- 8 ルツボ内側の縦割3分割ユニット
- 9 ルツボの直胴部分
- 10 ルツボ内側の縦割3分割ユニット
- 11 ルツボ外側の直胴部分
- 12 ルツボ外側の底部分

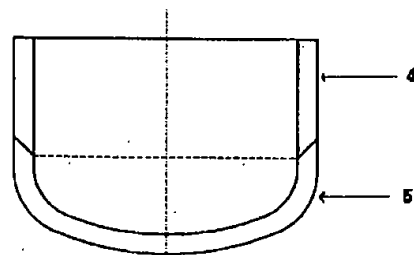
【図1】



【図2】



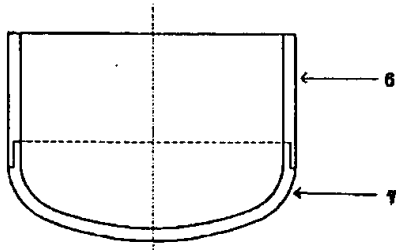
【図3】



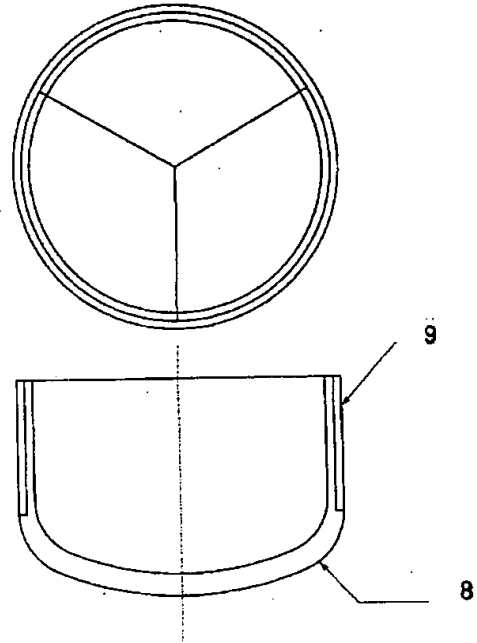
(5)

特開平9-263482

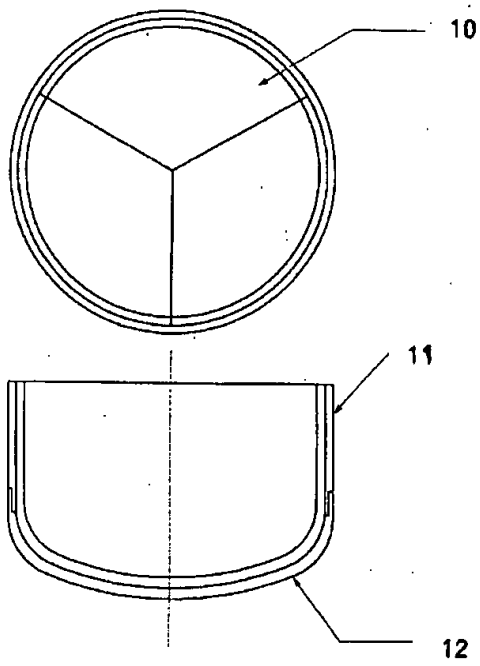
【図4】



【図5】



【図6】



* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the crucible for silicon crystal pulling of carbon fiber strengthening carbon material (henceforth C/C).

[0002]

[Description of the Prior Art] The crucible made from a graphite was mainly conventionally used as a crucible for silicon-single-crystal manufacture of the semiconductor by the Czochralski method (following CZ process). Although this graphite crucible held and used the quartz crucible for the interior, the problem of deformation, damaging had a graphite crucible according to the difference of coefficient of thermal expansion with SiC generated in the surface section of graphite material and graphite material. Even if the crucible used with enlargement of recent years and a wafer also becomes large-sized, there are restrictions of the manufacture conditions of graphite material and a wafer can respond in the present condition the diameter of 8", 12" of 48" graphite crucible material is needed at a wafer pan for the time of a wafer the diameter of 36" the diameter of 16", and a demerit increases in respect of cost for cutting from block material. In this case, manufacture of high-definition isotropic graphite material becomes difficult.

[0003] Then, there are few differences of coefficient of thermal expansion with a quartz, and it changes to a graphite crucible and it has been used for enlargement by the crucible using the carbon fiber strengthening carbon (following C/C) which is the material which was excellent with the high temperature strength recently, directing.

[0004] Although this C/C is the material which was excellent as a crucible for CZ, it also has various problems as follows.

[0005] Since C/C uses the carbon fiber as a material first, merits and demerits arise in the productivity of a product, and a property according to the gestalt of a process and a material. That is, although there are some which carried out laminate molding using the carbon fiber of what roughly divides and depends the crucible of C/C on the filament winding fabricating method (the following FW method), a cross system, or a felt system, there are the respectively following problems.

[0006] First, for fabrication by the machine, productivity is good, and is stable and the crucible of C/C by the FW method is excellent also in the strength property. [of quality]

[0007] However, since there are few debts of a fiber comrade, there is a weak field to exhaustion by the chemical reaction. That is, since it is quickly tended with advance of a reaction to wear out the carbon material of the matrix of C/C, it skeleton-izes and a crucible becomes easy to collapse.

[0008] On the other hand, to the expendability by the chemical reaction, since the fiber comrade is entangled, although the C/C crucible using the material of a cross system and a felt system is strong, it has difficulty a little in respect of productivity or intensity. That is, since laminate molding takes time and effort to the thing of a cross system, it is inferior in respect of productivity, and the things of a felt system run short a little in respect of intensity.

[0009] Thus, merits and demerits produce a C/C crucible in productivity and a property by selection of the fabricating method and a material gestalt.

[0010] Next, the laminating cross section has exposed the upper-limit section of a crucible, and a C/C crucible has the problem on which exhaustion by the chemical reaction tends to advance from this cross section. That is, the material of a cross system is used, or in the right-angled direction (the thickness direction) and field inboard of a laminating side, C/C fabricated by the FW method has an anisotropy, and the difference of a property produces it.

[0011] And in respect of the permeability of gas, since the difference of the right-angled direction and field inboard is large, the reaction from the cross-section edge of a crucible and degradation tend to progress.

[0012] Furthermore, it was difficult for what really fabricated C/C RUBBO to obtain a satisfying product, and productivity and its a moldability were not good, and it had a problem in respect of quality and cost.

[0013] At the drum section and pars basilaris ossis occipitalis of a crucible, a difference is in the degree [exhausting / by the reaction], and it cannot but become cost quantity to manufacture the crucible which continuation of use becomes impossible and was really anew fabricated by consumption of more partes basilaris ossis occipitalis / exhausting / reaction].

[0014] Then, the crucible which could consider the crucible which combined other material and C/C material, for example, constituted the drum section from C/C material and constituted the pars basilaris ossis occipitalis from graphite material like a JP,3-43250,Y and utility model registration [No. 3012299] publication is proposed. However, design top difficulty produces the crucible constituted combining the different-species material from the field of a physical property, coefficient of thermal expansion, thermal conductivity, and intensity.

[0015] As mentioned above, although C/C material was a material superior to graphite material in the high temperature strength etc., the crucible for silicon-single-crystal manufacture which constituted the whole from C/C material was difficult for obtaining a sufficiently satisfactory thing in respect of productivity, cost, and quality etc.

[0016]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is based on the above problems, and this invention person has good productivity, is excellent in the expendability-proof and intensity by the chemical reaction, and offers the crucible for silicon crystal pulling with many merits by which the whole was constituted from C/C also in respect of cost.

[0017]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above technical problems, this invention person proposes the following meanses. It is the crucible for silicon crystal pulling of carbon fiber strengthening carbon material (following C/C) first, and is the carbon fiber strengthening carbon crucible for a silicon-single-crystal pull-up which consists of a bilayer constituted from C/C which made the crucible inside the C/C material using the carbon fiber cross layered product or the carbon fiber felt layered product, and fabricated the crucible outside by the filament winding method.

[0018] Next, in the crucible for silicon crystal pulling made from C/C, it is the carbon fiber strengthening carbon crucible for silicon crystal pulling characterized by constituting from C/C material without the laminating cross-section exposure which makes all crucible front faces a laminating flat surface.

[0019] And it is the crucible for silicon crystal pulling which consisted of C/C material, and is the carbon fiber strengthening carbon crucible for silicon crystal pulling characterized by carrying out for the pars basilaris ossis occipitalis which the body portion, the R section, and bottom of a crucible was united with comparatively for 2 minutes.

[0020] Next, it is the crucible for a silicon-single-crystal pull-up which consisted of C/C material, a part for the pars basilaris ossis occipitalis the crucible body portion, the R section, and the bottom were united with is fabricated separately, and after joining, it is the carbon fiber strengthening carbon crucible further characterized by sinking-in precise-ization and graphitizing and unifying baking and if needed.

[0021] It is the crucible for a silicon-single-crystal pull-up which furthermore consisted of C/C material, and is the carbon fiber strengthening carbon crucible which considers as the C/C material unit of vertical division trichotomy of the inside of a crucible, and is characterized by having inserted the body section made from C/C of one outside, and constituting from four parts.

[0022] It is the solid-casting-mold crucible for a silicon-single-crystal pull-up which finally consisted of C/C material, and is the carbon fiber strengthening carbon crucible which considers as the C/C material unit of vertical division trichotomy of the inside of a crucible, and is characterized by having consisted of a part for the pars basilaris ossis occipitalis the body portion, the R section, and the bottom were united with, and constituting an outside from five parts.

[0023] The C/C crucible of this invention is explained in detail with a drawing below. In this invention, drawing 1 uses a cross system or the felt system C/C material 1 inside by the C/C crucible according to claim 1, and is a bilayer C/C crucible using the C/C material 2 according to FW fabrication to an outside.

[0024] Since exhaustion by the chemical reaction tends to advance, the inside of a crucible can raise the expendability-proof over a chemical reaction by using the carbon fiber cross layered product or carbon fiber felt layered product with which fiber is entangled.

[0025] On the other hand, although it is hard to receive exhaustion by the chemical reaction, since high intensity is required, the outside of a crucible is constituted using the C/C material by the FW method excellent in intensity. Thus, the C/C crucible which was excellent synthetically in consideration of productivity, intensity, expendability-proof, etc. can be obtained by not constituting the whole from homogeneous C/C material, but making a crucible into the bilayer by the side of inside and outside, and constituting each from C/C of another kind.

[0026] Next, drawing 2 is a C/C crucible according to claim 2, and consists of C/C material without the laminating cross-section exposure which makes all crucible front faces a laminating flat surface. This C/C crucible is obtained by carrying out a lap and losing exposure of a laminating cross section so that the edge of a crucible may be further covered by the C/C material 3.

[0027] Although gas permeability is high and exhaustion by the chemical reaction tends to advance, by losing exposure of a laminating cross section as mentioned above, and making all front faces into a laminating flat surface, a laminating cross section can mitigate degradation [exhausting / from a crucible edge], and can be contributed to extension of a crucible life.

[0028] Drawing 3 is the C/C crucible of a claim 3, and consists of parts for the pars basilaris ossis occipitalis 5 the body portion 4, the R section, and bottom of a crucible were united with. the body section and a pars basilaris ossis occipitalis are simple -- comparing -- a taper side -- comparing -- etc. -- it fits in

[0029] Thus, the body section and the pars basilaris ossis occipitalis of a crucible are divided, by fitting in, really, rather than the case of fabrication, productivity can be raised and a C/C crucible with many merits also in cost can be obtained.

[0030] That is, the life extension of a crucible can be made possible by receiving thermal stress strongly including the R section, and exchanging a pars basilaris ossis occipitalis with the high rate of exhaustion by the chemical reaction, and continuing and using the body section with little exhaustion.

[0031] Next, drawing 4 is invention according to claim 4, and after it divides and fabricates the body section 6 of a crucible, and the pars basilaris ossis occipitalis 7 containing the R section too and joins this, they is sinking in and a crucible which precise-turn and it comes to graphitize baking and if needed. It is desirable to process a proper configuration in junction, so that a joint may fit in.

[0032] Like invention of a claim 3, although this crucible has a merit in respect of productivity, cost, and a life, it makes the airtightness of a joint able to become enough in addition, can prevent exhaustion by the chemical reaction of a joint, and can be further contributed to life extension.

[0033] Drawing 5 is invention according to claim 5, and is the crucible which made the inside of a crucible the vertical division trichotomy unit 8, inserted the body section 9 made from C/C of one outside, and was constituted from four parts.

[0034] By preparing the body section of one outside, an inside trichotomy unit is restrained and it becomes possible to prevent the aperture of a crucible. By constituting from four parts, really, rather than the case of fabrication, fabrication is easy and productivity improves.

[0035] The body section with little outside consumption can extend a crucible life by using it continuously by an inside trichotomy unit's having much consumption and exchanging this.

[0036] Drawing 6 is invention according to claim 6, and it is the crucible which the crucible inside considered as the unit 10 of vertical division trichotomy, and the crucible outside consisted of a part for the pars basilaris ossis occipitalis 12 the body portion 11, the R section, and the bottom were united with, and consisted of five parts.

[0037] As for this, like the crucible which consists of four parts of the above-mentioned claim 5, the sex of production is large and can prevent the aperture of an inside trichotomy unit rather than one fabrication. Moreover, a crucible life can be raised by exchanging an inside unit and carrying out continuation use of the outside.

[0038] Furthermore, the crucible constituted with this part can cover the joint of an inside trichotomy unit completely, and makes the permeability of gas mitigate by this, and by reducing exhaustion by the chemical reaction, its effect is large and can contribute it to the life extension of a crucible further.

[0039]

[Effect of the Invention] According to this invention, about the crucible for a silicon-single-crystal pull-up which constituted the whole from C/C material, it excels in a high temperature strength and a crucible with a high effect is obtained by life extension also to the exhaustion-proof by the chemical reaction. The C/C crucible which was excellent synthetically in consideration of a product property, productivity, and the cost side can be offered, and it is very useful on industry.

[Translation done.]

CLIPPEDIMAGE= JP410158090A

PAT-NO: JP410158090A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10158090 A

TITLE: MANUFACTURE OF C/C MATERIAL (CARBON FIBER-CARBON
COMPOSITE MATERIAL)
CRUCIBLE FOR PULLING UP SEMICONDUCTOR SINGLE CRYSTAL

PUBN-DATE: June 16, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KUME, MASASANE

NOTAKE, TAKESHI

TANAKA, YOSHIKAZU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NIPPON CARBON CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP08329078

APPL-DATE: November 26, 1996

INT-CL (IPC): C30B015/10;C04B035/83 ;C04B035/52 ;C30B029/06

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a crucible structure which is capable of easily coping with the increase in size of the crucible by using a C/C material as the material of a graphite crucible for a single crystal pulling-up device and further, in which the properties with respect to high strength at high temp. of the C/C material is effectively utilized and also to provide this manufacture of the graphite crucible having such a structure.

SOLUTION: In this manufacture, a graphite crucible has an inner/outer double

structure such that the crucible consists of a C/C material which is a high strength member and formed on the outer side of the crucible, and an isotropic graphite material (CIP(cold-isotropic-pressed) material) formed on the inner side of the crucible, or alternatively, consists of a C/C material divided into two sections, i.e., a straight hollow cylinder section and a bottom section including a curved surface part (radiused(R) part). This manufacture comprises performing two-stage forming, namely, performing preforming by a hand lay-up autoclave method or filament winding method to form a preformed body and thereafter, performing press forming of the preformed body with a mold to obtain a formed body. Then, the formed body is baked and further processed by a densification process. This densification process comprises: a stage for receiving the baked body in a hermetically sealed metallic vessel and sintering the body under a pressure or in a pitch-gas enriched atmosphere, to enhance the sintering yield by inhibiting volatilization loss from being caused; and further, a stage for coating the outer peripheral surface of the crucible with pyrolytic graphite or pyrolytic carbon, converting the matrix part of the C/C material into hard carbon or subjecting the whole C/C material to semi-graphitization.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(12) **EUROPEAN PATENT APPLICATION**
published in accordance with Art. 158(3) EPC

(43) Date of publication:
06.05.1999 Bulletin 1999/18

(51) Int. Cl.⁶: **C30B 15/10**

(21) Application number: 97928477.5

(86) International application number:
PCT/JP97/02211

(22) Date of filing: 26.06.1997

(87) International publication number:
WO 97/49844 (31.12.1997 Gazette 1997/57)

(84) Designated Contracting States:
DE FR GB IT

(30) Priority: 27.06.1996 JP 188160/96
30.09.1996 JP 280138/96

(71) Applicant: TOYO TANSO CO., LTD.
Osaka 555 (JP)

(72) Inventors:

- YAMAJI, Masatoshi,
Engineering & Dev. Cter,
Toyo
Mitoyo-gun, Kagawa 769-16 (JP)
- NAGAOKA, Katsuhide,
Engineering & Dev. Cter,
Toyo
Mitoyo-gun, Kagawa 769-16 (JP)

- HIRAOKA, Toshiharu,
Engineering & Dev. Cter,
Toyo
Mitoyo-gun, Kagawa 769-16 (JP)
- MATSUMOTO, Tsuyoshi,
Engineering & Dev. Cter,
Toyo
Mitoyo-gun, Kagawa 769-16 (JP)
- ISHIKAWA, Satoshi,
Engineering & Dev. Cter,
Toyo
Mitoyo-gun, Kagawa 769-16 (JP)

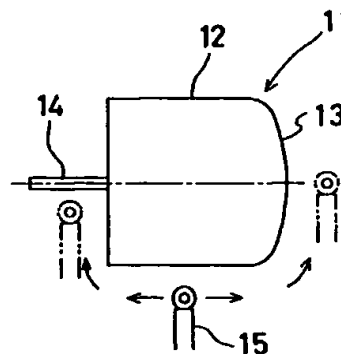
(74) Representative:
Tiedtke, Harro, Dipl.-Ing. et al
Patentanwaltsbüro
Tiedtke-Bühling-Kinne & Partner
Bavarlaring 4
80336 München (DE)

(54) **CRUCIBLE FOR CRYSTAL PULLING AND METHOD OF MANUFACTURING SAME**

(57) The present invention is directed to a single crystal pulling crucible of carbon fiber reinforced carbon composite material formed by the filament windings by combination of axially reinforced layers as well as circumferentially reinforced layers, which combination is given in two or more sets, and to the producing method thereof. The circumferentially reinforced layers resist a force tending to expand a drum portion of the crucible, and the axially reinforced layers resist a force tending to push down a bottom of the crucible. The axially reinforced layers extending from the bottom portion to the drum portion can be formed by at least either of a level winding of a contact angle of 0° to 10° with respect to the center axis and a spiral winding, and the circumferentially reinforced layers in area adjacent to the drum portion out of the drum portion and the bottom portion can be formed by at least either of a parallel winding of a contact angle of 70° to 90° with respect to the center axis and a helical winding. When the axially reinforced layers cover the center of the bottom portion, an integral crucible of C/C composite material with no hole is provided. When the surface of the C/C composite material is impregnated and covered with a pyrolytic carbon,

improved resistance to forming SiC is provided.

Fig.1



Description

Technical Field

[0001] The present invention relates to a crucible applied to a single crystal pulling apparatus for pulling single crystals of silicon, gallium or their compounds and to a producing method thereof. More particularly, the present invention relates to a crucible made of carbon fiber reinforced carbon composite material and to a method of producing a single crystal pulling crucible of carbon fiber reinforced carbon composite material by filament windings.

Background Art

[0002] The present invention relates to a single crystal pulling crucible applied to an apparatus for pulling semiconductor single crystals by the Czochralski process (the CZ process) and to a producing method thereof.

[0003] For producing single crystals of silicon by the CZ process, a quartz crucible for silicon to be fused in the inside thereof and a carbon crucible for receiving the quartz crucible therein and supporting the same from outside have been used hitherto.

[0004] In use, the quartz crucible is subjected to the heat of fused silicon to be softened and thus is put into the state of its outside surface being closely contacting with the inner surface of the carbon crucible. If the quartz crucible is cooled in this state, a large stress will be generated in the carbon crucible having a larger coefficient of thermal expansion than the quartz crucible.

[0005] Proposals have been made that a single crystal pulling crucible be made of carbon fiber reinforced carbon composite material or C/C composite material having a mechanical strength to withstand the stress and a coefficient of thermal expansion relatively close to that of the quartz crucible, and to easily correspond with increase of size.

[0006] Japanese Utility Model Publication No. Hei 3 (1991)-43250 proposed that the crucible comprising a drum portion and a bottom portion be made of the C/C composite material at the drum portion only or over the entirety thereof. It also proposed that the filament windings be used as the producing method to mold the crucible by carbon fibers impregnated with matrix precursor is being helically wound on a crucible-like mandrel.

[0007] However, it is hard to wind the carbon fibers helically on the bottom portion having a curved form like a bowl, without any slip caused. This results in the insufficient winding of the bottom portion, and as such could not allow the bottom portion to have a sufficient strength.

[0008] Experiments show that the stress is most concentrated on an area extending from the drum portion to the bottom portion, and in the light of the difficulties in

making the entire crucible by using the C/C composite material by the filament windings, the modification was proposed that only a boundary portion between the drum portion and the bottom portion be made of the C/C composite material. However, this modified method also uses the filament windings of carbon fibers impregnated with matrix precursors being wound on a crucible-like mandrel by using a parallel winding or a helical winding, in molding the crucible. Although it is easier to produce only the boundary portion between the drum portion and the bottom portion by using the C/C composite material than to produce the entirety of the drum portion and the bottom portion by using the C/C composite material, since the boundary portion between the drum portion and the bottom portion also has a curved part, it was still hard to effect the parallel winding or the helical winding at such a curved part, without any slip caused. As a result of this, those conventional methods have not succeeded in proposing the single crystal pulling crucibles of the C/C composite material having a sufficient strength not only at the drum portion but also at the bottom portion.

[0009] Also, the crucible-like mandrel used in the filament windings has the form of a shaft being extended through both ends of the bottom portion and the drum portion at the center thereof. Because of this, even when the entirety of the drum portion and bottom portion is produced by using the C/C composite material, the hole will inevitably remain at the center of the bottom portion, thus requiring to plug that part with another C/C composite material.

[0010] In addition, since the C/C composite material is more porous than graphite, there presented a problem of the C/C composite material tending to react with silicon to form SiC readily.

[0011] In order to solve these problems involved in the prior art, the invention has been made. It is the primer object of the invention to provide a single crystal pulling crucible of the C/C composite material wherein not only the cylindrical drum portion but also the bowl-like bottom portion are reinforced by the filament windings.

[0012] It is the second object of the invention to provide a single crystal pulling crucible of the C/C composite material which is reinforced as a whole, with a part not fully covered by the filament windings being supplemented by using carbon fiber sheets.

[0013] It is the third object of the invention to provide a single crystal pulling crucible of the C/C composite material wherein the bowl-like bottom portion has no hole and the entire bottom portion is reinforced.

[0014] It is the forth object of the invention to provide a single crystal pulling crucible of the C/C composite material wherein a surface property of the C/C composite material is so improved as to be resistant to forming SiC.

[0015] It is the fifth object of the invention to provide the method for easily and reliably producing a single crystal pulling crucible of the C/C composite material

wherein no hole is provided and not only the cylindrical drum portion but also the bowl-like bottom portion are reinforced by the filament windings.

[0016] It is the sixth object of the invention to provide the method for effectively producing a single crystal pulling crucible of the C/C composite material wherein a hole is provided and not only the cylindrical drum portion but also the bowl-like bottom portion are reinforced by the filament windings.

Disclosure of the Invention

[0017] The filament windings include combination of axially reinforced layers and circumferentially reinforced layers, which combination is given in two or more sets. The circumferentially reinforced layers resist a force tending to expand a drum portion of the crucible, and the axially reinforced layers resist a force tending to push down a bottom portion of the crucible. The axially reinforced layers extending from the bottom portion to the drum portion can be formed by at least either of a level winding of a contact angle of 0° to 10° with respect to the center axis and a spiral winding, and the circumferentially reinforced layers in an area adjacent to the drum portion out of the bottom portion and the drum portion can be formed by at least either of a parallel winding of a contact angle of 70° to 90° with respect to the center axis and a helical winding. When the axially reinforced layers cover the center of the bottom portion, an integral crucible of C/C composite material having no hole is provided. When the surface of the C/C composite material is impregnated and covered with a pyrolytic carbon, improved resistance to forming SiC is provided. Also, when a carbon fiber cloth is laminated as an innermost layer of the crucible when required, improved contactability of the crucible with the quartz crucible is provided.

[0018] The reinforced layers formed by the windings laying over the bottom portion and extending therefrom to the drum portion provides increased density at the center of the bottom portion but decreases in density in the drum portion. The reinforced layers wound on the drum portion circumferentially change the drum portion from sparsity to density, yet a part of the bottom portion adjacent to the drum portion remains sparse. Then, in place of or in addition to extended circumferential winding to that adjacent part, a plurality of carbon fiber sheets are laminated on that adjacent part in a ring-like form. This can provide circumferential strength for the adjacent part and also can provide uniform thickness of the whole. The carbon fiber sheets are covered with the reinforced layer formed by the winding laying over the bottom portion and extending therefrom to the drum portion.

[0019] When a mandrel having a shaft projecting to the opposite side to the protruding portion of the crucible-like mandrel is used, an one-piece molded member of the crucible of the C/C composite material having no

hole in the bottom portion can be produced.

[0020] When a pair of crucible-like mandrels which are formed in one-piece by their sides opposite to the protruding portions being butted with each other and have a shaft projecting toward the protruding portion is used, two molded members of the crucible of the C/C composite material can be produced simultaneously, including an one-piece molded member of the crucible of the C/C composite material having a hole in the bottom portion.

Brief Description of the Drawings

[0021]

FIG. 1 is a side elevation view of a mandrel for producing a molded member of a crucible; FIG. 2 illustrates the molding processes to produce the molded member of a crucible; FIG. 3 is a flow chart showing the processes to produce the end product of the crucible made of the C/C composite material; FIG. 4 is a sectional view of the end product of the crucible made of the C/C composite material; FIG. 5 is a sectional view showing the state of the crucible of the C/C composite material withstanding the stresses; FIG. 6 is a side elevation view of a mandrel for producing a molded members of two crucibles; FIG. 7 illustrates the molding processes to produce the molded members of the two crucibles; FIG. 8 is a sectional view of the end product of the crucible made of the C/C composite material; and FIG. 9 (a) and FIG. 9(b) are views showing the positions of the mandrel and others for producing the molded members of the two crucibles.

Best Mode For Carrying out the Invention

[0022] A mandrel 11 shown in FIG. 1 is made of metal, comprising a cylindrical portion 12, a protruding portion 13 protruding from one end of the cylindrical portion 12, and a shaft 14 projecting from the other end of the cylindrical portion 12 at the center thereof. The cylindrical portion 12 has an outer diameter substantially equal to an inner diameter of a drum portion of a crucible and slightly longer than the drum portion of the crucible. The protruding portion 13 has a curved outer periphery extending along a curved form of the inside of the crucible at the bottom portion thereof. When the mandrel 11 is supported by the shaft 14 capable of a controlled rotation and a delivery eye 15 for feeding a carbon fiber impregnated with a matrix precursor through it is moved along the outer periphery of the mandrel 11, as illustrated, the filament windings including a spiral winding, a parallel winding and a level winding can be freely performed. The carbon fibers wound on the side surface of the cylindrical portion 12 at the other end will then be a dead turn. Since the carbon fibers may slip on a circumferential portion of the cylindrical portion at the other

end side, a pin may be placed to stop displacement of the carbon fibers.

[0023] Now, with reference to FIG. 2, the processes to produce the molded member by use of the mandrel of FIG. 1 will be described. A first layer of a 2D cloth 21 impregnated with a matrix precursor such as resin is laminated on the mandrel 11 in such a manner that pattern of the weave can intersect a center axis 16 (Process (1)). This 2D cloth 21 is used as an innermost layer to provide an inner flat surface.

[0024] Then, carbon fibers impregnated with a matrix precursor such as resin are wound around the mandrel 11 by the filament windings.

[0025] First, the poral winding 22 of the winding paths passing through the apex 17 of the protruding portion 13 is performed (Process (2)). The poral winding 22 is the winding way of the winding path being formed at a contact angle of 0° with respect to the center axis 16 so as to be densely converged on the apex 17. The innermost layer of the 2D cloth 21 is tightened by this poral winding 22.

[0026] Then, the parallel winding 23 is performed of the winding extending along the circumferential direction of the cylindrical portion 12 (Process (3)). The parallel winding 23 is the winding way of the winding path being formed at a contact angle of approximately 90° with respect to the center axis 16. A circumferentially reinforced layer around the drum portion of the crucible is formed by the parallel winding.

[0027] Then, a plurality of 1D pre-preg sheets or 2D cloth sheets 25 impregnated with a matrix precursor such as resin are laminated on an adjacent part of the protruding portion 13 to the cylindrical portion 12 in a ring-like form (Process (4)). The adjacent part corresponds to a curved part of the crucible at the bottom having a small radius of curvature, on which the sheets are laminated for adjustment of thickness. It is preferable that the carbon fibers of the sheets 25 being aligned parallel to each other should be oriented to the circumferential direction of the mandrel.

[0028] Then, the level winding 26 is performed of the winding laying over the protruding portion 13 and extending therefrom to the cylindrical portion 12 (Process (5)). The level winding 26 is the winding way of the winding path being formed at a contact angle of 0° to 10° with respect to the center axis 16. An axially reinforced layer around a part of the crucible extending from the bottom portion to the drum portion is formed by the level winding. At that time, in order to prevent the level winding 26 in the protruding portion 13 from converging on the apex 17, the winding is performed with varied distances from the apex 17 so that the carbon fibers can pass through and spread over the entire curved portion of the protruding portion 13 having a large radius of curvature.

[0029] The combined layer substantially uniform in thickness is formed around the mandrel 11 by combination of the parallel winding (Process (3)), the lamination

of the sheets (Process (4)) and the level winding (Process (5)) described above. A plurality of combined layers formed in the processes (3)-(5) are laminated until the molded member around the mandrel 11 comes to have a predetermined thickness.

[0030] With reference to FIG. 3, the processes following to the above-described molding process (S1) will now be described. The mandrel around which the molded member is wound is dried as it is. While an external pressure is applied to the molded member around the mandrel, the molded member is heated to thermoset the resin of the matrix precursor (S2). Then, the molded member is cut along the line A in FIG. 2 to obtain a primary molded member of a crucible form.

[0031] The crucible-like primary molded member thus obtained is heated under an inert gas to be subjected to a primary carbonization process (S3). Further, a pitch impregnation process (S4) and a secondary carbonization (S4) are repeated a required number of times to densify the primary molded member by impregnation. When obtaining a required density, the primary molded member is subjected to a graphitization process (S6). Then, the resulting primary molded member is subjected to a required machining process (S7) for the length of the crucible and the outer periphery of the bottom portion of the crucible, to obtain a secondary molded member formed into a specified form.

[0032] Further, the secondary molded member thus formed is subjected to a high-purifying process to eliminate impurity therefrom and, when required, fine holes in the surface of the secondary molded member are impregnated with pyrolytic carbon and thus the surface of the secondary molded member is covered with pyrolytic carbon by CVI (Chemical Vapor Impregnation) (S8), to obtain the end product (S9).

[0033] The sectional view of the single crystal pulling crucible thus obtained is shown in FIG. 4. The crucible 1 has an integral structure in which the cylindrical drum portion 2 is integral with the bowl-like bottom portion 3. The bottom portion 3 comprises a first curved portion 4 adjacent to the drum portion 2 and having a small radius of curvature (R1) and a second curved portion 5 having a large radius of curvature (R2) formed around the center axis 7 of the bottom portion 3. The bottom portion 3 has no hole but has a mounting seat 6 formed by machining. This crucible has an axially reinforced layer 8 extending in U-like form from the bottom portion 3 to the drum portion 2 and a circumferentially reinforced layer 9 extending around the drum portion 2.

[0034] The single crystal pulling crucible 1 being acted upon by a stress is shown in FIG. 5. When the crucible 1 in which a quartz crucible 31 is fit is cooled, with a small amount of silicon residue 32 remaining in the quartz crucible 31, the crucible 1 is acted upon by a large stress. The silicon residue 32 solidifies at its surface first and then at its part contacting with the bottom portion, and the solidification gradually proceeds to the interior. Since the crucible 1 has a larger coefficient of

thermal expansion than the quartz crucible 31 and the silicon expands when solidified, a circumferentially thrusting force a1 is generated and then a downward thrusting force a2 is generated. In other words, in the drum portion 2, an axial stress b2 which tends to peel off the bottom portion 3 from the drum portion 2 is generated, in addition to a circumferential tensile stress b1. The circumferential tensile stress b1 is resisted by the circumferentially reinforced layer 9 of FIG. 4, and the axially stress b2 is resisted by the axially reinforced layer 8 of FIG. 4.

[0035] FIG. 6 shows a two-shot mandrel 111. The mandrel 111 is made of metal, comprising a right-side cylindrical portion 112R, a right-side protruding portion 113R protruding from one end of the right-side cylindrical portion 112R, a left-side cylindrical portion 112L, a left-side protruding portion 113L protruding from one end of the left-side cylindrical portion 112L, a right-side shaft 114R projecting from the right-side protruding portion 113R at the center thereof, and a left-side shaft 114L projecting from the left-side protruding portion 113L at the center thereof.

[0036] The left-side and right-side cylindrical portions 112L, 112R each have an outer diameter substantially equal to an inner diameter of a drum portion of a crucible and slightly longer than twice as long as the drum portion of the crucible. The left-side and right-side protruding portions 113L, 113R each have a curved outer periphery extending along a curved form of the inside of the crucible at the bottom portion thereof. The mandrel 111 is supported by the left-side and right-side shafts 114L, 114R capable of a controlled rotation, and a delivery eye 115 for feeding a carbon fiber impregnated with a matrix precursor through it is moved along the outer periphery of the mandrel 111, as illustrated.

[0037] FIG. 7 shows the processes to produce the molded member by use of the two-shot mandrel 111. A first layer of a 2D cloth 121 impregnated with a matrix precursor such as resin is laminated on the mandrel 111 in such a manner that pattern of the weave can intersect a center axis 116 (Process ①).

[0038] Then, the level winding 122 is performed of the winding laying over the left-side and right-side protruding portions 113L, 113R and extending therefrom to the left-side and right-side cylindrical portions 112L, 112R (Process ②). The level winding 122 is the winding way of the winding path being formed at a contact angle of 0° to 10° with respect to the center axis 116. An axially reinforced layer around a part of the crucible extending from the bottom portion to the drum portion is formed by the level winding. At that time, the winding is performed in such a manner as to allow the level winding 122 in the left-side and right-side protruding portions 113L, 113R to diverge around the left-side and right-side shafts 114L, 114R, so that the carbon fibers can pass through the entirety of the left-side and right-side protruding portions 113L, 113R.

[0039] Then, the parallel winding 123 is performed of

the winding extending along the circumferential direction of the left-side and right-side cylindrical portions 112L, 112R (Process ③). The parallel winding 123 is the winding way of the winding path being formed at a contact angle of approximately 90° with respect to the center axis 116. A circumferentially reinforced layer around the drum portion of the crucible is formed by the parallel winding.

[0040] Then, a plurality of 1D pre-preg sheets or 2D cloth sheets 125 impregnated with matrix precursor such as resin are laminated on parts of the left-side and right-side protruding portions 113L, 113R adjacent to the left-side and right-side cylindrical portion 112L, 112R in a ring-like form (Process ④). The adjacent parts correspond to curved parts of the crucible at the bottom portions having a small radius of curvature, on which the sheets are laminated for adjustment of thickness. It is preferable that the carbon fibers of the sheets 125 being aligned parallel to each other should be oriented to the circumferential direction of the mandrel.

[0041] The combined layer substantially uniform in thickness is formed around the mandrel 111 by combination of the level winding (Process ②), the parallel winding (Process ③) and the lamination of the sheets (Process ④) described above. A plurality of combined layers formed in the processes ② - ④ are laminated until the molded member around the mandrel 111 comes to have a predetermined thickness.

[0042] A sectional view of the crucible thus formed is shown in FIG. 8. The crucible 101 has an integral structure in which a cylindrical drum portion 102 is integral with a bowl-like bottom portion 103, as is the case with the FIG. 4 embodiment. At the center of the bottom portion 103, a hole 107 is provided for allowing the left-side and right-side shafts 114L, 114R of the mandrel 111 to pass through it. The hole 107 is plugged by insertion of a plug 110. Modification may be made such that the plug 110 can be threadingly engaged with the hole 107 by forming a female thread in a hole defining surface of the hole and forming a male thread in a side surface of the plug contacting with the hole defining surface. Alternatively, the hole defining surface of the hole 107 and the cooperative side surface of the plug may be taper or parallel so that the hole and the plug can be engaged with each other. Thus, the axially reinforced layer 108 extends in U-like form, skirting along the hole 107. A circumferentially reinforced layer 109 is so arranged as to extend along the outer periphery of the drum portion 102, as is the case with the FIG. 4 embodiment. Although the stress acting on the bottom portion 103, particularly on a part around the hole 107 becomes larger, as compared with the crucible having no hole of FIG. 4, the presence of the shaft of the mandrel 111 enables the two-shot mandrel or the effective winding.

[0043] To produce two crucibles each having no hole simultaneously, two mandrels 11 as shown in FIG. 1 may be connected with each other in bilateral symmet-

ric relation through a drive unit 20, as shown in FIG. 9(a) and FIG. 9(b).

[0044] In FIG. 9(a) and FIG. 9(b), the drive unit 20 has rotation axes 14a, 14b projecting laterally in the opposite directions. The two mandrels 11 are supported by the rotation axes 14a, 14b.

[0045] In FIG. 9(a), two delivery eyes 15 each for feeding a carbon fiber impregnated with matrix precursor through them are disposed in point symmetric relation via the drive unit 20. When each of the delivery eyes 15 is moved along the outer periphery of each mandrel 11, the filament windings including the poral winding, the parallel winding and the level winding can be freely performed.

[0046] In FIG. 9(b), two delivery eyes 15 for feeding carbon fibers impregnated with matrix precursors through them are disposed in line symmetric relation via the drive unit 20. When each of the delivery eyes 15 is moved along the outer periphery of each mandrel 11, the filament windings including the poral winding, the parallel winding and the level winding can be freely performed.

[0047] Further, examples will be described below.

(Example 1)

[0048] The mandrel of FIG. 1 was used in this Example, and a layer of a plain weave cloth of TOREKA T-300 6K (available from TORAY INDUSTRIES, INC.) impregnated with phenol resin was laminated on the mandrel, before the application of the filament windings thereon. In the filament windings, with six filaments of TOREKA T-300 12K (available from TORAY INDUSTRIES, INC.) being impregnated with phenol resin, the level winding and the parallel winding of a contact angle of 85° to 90° with respect to the center axis were alternately wound three layers each. While the drum portion is allowed to have six layers of the alternate parallel and level windings, the bottom portion is allowed to have the layers of the level windings only. For this reason, after the application of the parallel windings, segments into which the 1D pre-preg was cut were laminated on a part of the bottom portion adjacent to the drum portion one by one in a ring-like form. Thus, the molded member having a thickness of layer of 7 mm was obtained.

[0049] Sequentially, the volatile matter of the obtained molded member was adjusted in an oven at 100 °C and, thereafter, with the molded member covered with a vacuum pack to draw a vacuum, the molded member was thermoset by increasing the temperature of the oven up to 200 °C. After having been thermoset, the molded member was removed from the mandrel to obtain a crucible-like molded member.

[0050] Then, a deformation preventing jig made of graphite was attached to the molded member so that roundness of the drum portion could be kept and, thereafter, the molded member was increased in temperature up to 1,000°C at the rate of rise of temperature of 10

°C/hr. in an electric oven, with nitrogen injected in the electric oven, to obtain the C/C composite material.

[0051] Also, pitch impregnation and baking were repeated four times to densify the C/C composite material. Further, as a final heat-treatment, the molded member was heat-treated at 2,000 °C in a stream of nitrogen, with the deformation preventing graphite jig attached thereto. Thereafter, the bottom portion of the crucible was machined. Further, for the purpose of high purification, after having been set in a vacuum furnace and heated up to 2,000 °C, the crucible was allowed to keep for 20 hours under the pressure inside the vacuum furnace of 10 torr in the vacuum furnace in which chlorine gas was supplied. Further, for the purpose of the C/C composite material being impregnated and coated with pyrolytic carbon, the crucible was set in the vacuum furnace and was allowed to keep for 100 hours under the pressure inside the vacuum furnace of 25 torr in the vacuum furnace in which methane gas was supplied, and then the densifying treatment of the C/C composite material was performed by using the pyrolytic carbon in the CVI process to thereby produce the end product. It was found that the CVI process increased the bulk density of the C/C composite material from 1.6 to 1.7 and decreased the porosity from 20% to 14.5%.

[0052] In operation, the crucible made of the C/C composite material thus obtained was applied to the single crystal pulling apparatus. It was confirmed that while cracks developed in the bottom portion of the quartz crucible thrown away every time it was used once, the crucible made of the C/C composite material had strength both at the drum portion and at the bottom portion. It was also found that in the inner surface of the crucible of the C/C composite material as well, the reaction of the C/C composite material with SiO₂ was inhibited by the pyrolytic carbon, and in 30 operations, some wear was merely found in a part of the bottom portion adjacent to the drum portion.

(Example 2)

[0053] Except the use of the mandrel like that of FIG. 7 and the presence of the hole in the bottom portion of the crucible, this Example is all the same as Example 1.

[0054] The results of good handling properties of light weight and rigidity and of inhibition of reaction of the C/C composite material with SiO₂ were provided, as are the same as in Example 1. However, in the same 30 operations as in Example 1, indication of development of a crack was found around the hole in the bottom portion.

(Comparative Example 1)

[0055] The molding in the crucible form was performed by using the mandrel shown in FIG. 7 and simply using the combination of the helical winding and the parallel winding. The result was that in the helical wind-

ing, carbon fiber yarns were moved out of position, so that they could not be wound so close to the rotation axis as in Example 2. As a result, the crucible having a larger bottom hole than that of the Example was produced. The parallel winding was alternated with the helical winding and was performed in the same manner as the Examples 1 and 2. Also, the CVI was also performed in the same manner and it was found that similar increase of density was provided.

[0056] However, in actual operations, because of large bottom hole of the molded crucible, the quartz crucible softened was deformed in the form of the plug plugged in the bottom hole being pushed out in every operation, so that, after operations, the molded crucible was found to be inclined itself in almost all operations. In the same 30 operations as in Examples 1 and 2, cracks were found to develop in the molded crucible, presumably because the molded crucible underwent a large stress caused by deformation of the quartz crucible in every operation.

Capabilities of Exploitation in Industry

[0057] The present invention is suitable for a crucible applied to an apparatus for pulling single crystals of silicon, gallium or their compound.

Claims

1. A single crystal pulling crucible comprising a cylindrical drum portion and a bowl-like bottom portion and formed of carbon fiber reinforced carbon composite material, said single crystal pulling crucible comprising:
 - a circumferentially reinforced layer formed by said carbon fibers being paralleled and being so wound along a circumferential direction of the crucible as to pass through said drum portion; and
 - an axially reinforced layer formed by said carbon fibers being paralleled and being so wound along an axial direction of the crucible as to lay over said bottom portion and extend therefrom to said drum portion.
2. A single crystal pulling crucible according to Claim 1, wherein said axially reinforced layer is arranged laying over a center of said bottom portion and said bottom portion is integrally formed, having no hole.
3. A single crystal pulling crucible according to Claim 1, wherein said circumferentially reinforced layer is formed by at least either of a parallel winding of a contact angle of 70° to 90° with respect to a center axis of the crucible and a helical winding, and said axially reinforced layer is formed by at least either of a level winding of a contact angle of 0° to 10° with

respect to said center axis and a spiral winding.

4. A single crystal pulling crucible according to Claim 3, wherein two or more sets of combination of said circumferentially reinforced layer and said axially reinforced layer are laminated.
5. A single crystal pulling crucible according to Claim 1, wherein an innermost layer in said drum portion and bottom portion is formed by lamination of a carbon fiber cloth.
6. A single crystal pulling crucible according to Claim 1, wherein a surface of said carbon fiber reinforced carbon composite material is impregnated and covered with pyrolytic carbon.
7. A single crystal pulling crucible comprising a cylindrical drum portion and a bowl-like bottom portion and formed of carbon fiber reinforced carbon composite material, wherein said single crystal pulling crucible has a multi-layer construction comprising a circumferentially reinforced layer formed by said carbon fibers being paralleled and wound; and an axially reinforced layer formed by said carbon fibers being paralleled and laid over said bottom portion, and wherein said bottom portion is integrally formed without any hole.
8. A single crystal pulling crucible comprising a cylindrical drum portion and a bowl-like bottom portion and formed of carbon fiber reinforced carbon composite material, wherein said single crystal pulling crucible has a multi-layer construction comprising a circumferentially reinforced layer formed by said carbon fibers being paralleled and wound; and an axially reinforced layer formed by said carbon fibers being paralleled and laid over said bottom portion, and wherein a surface of said carbon fiber reinforced carbon composite material is impregnated and covered with pyrolytic carbon.
9. A single crystal pulling crucible comprising a cylindrical drum portion and a bowl-like bottom portion and formed of carbon fiber reinforced carbon composite material, said single crystal pulling crucible comprising:
 - a first reinforced layer formed by said carbon fibers being paralleled and being so wound as to lay over said bottom portion and extend therefrom to said drum portion;
 - a second reinforced layer formed by a plurality of sheets of said carbon fibers being laminated on a part of said bottom portion adjacent to said drum portion in a ring-like form; and
 - a third reinforced layer formed by said carbon fibers being paralleled and wound along a cir-

cumferential direction of said drum portion.

10. A single crystal pulling crucible according to Claim 9, wherein said first reinforced layer is arranged laying over a center of said bottom portion and said bottom portion is integrally formed without any hole. 5
11. A single crystal pulling crucible according to Claim 9, wherein said first reinforced layer is formed by at least either of a level winding of a contact angle of 0° to 10° with respect to a center axis of the crucible and a poral winding; said second reinforced layer is formed by lamination of at least either of an 1D sheet and a 2D sheet; and said third reinforced layer is formed by at least either of a parallel winding of a contact angle of 70° to 90° with respect to said center axis and a helical winding. 10 15
12. A single crystal pulling crucible according to Claim 11, wherein two or more sets of combination of said first, second and third reinforced layers are laminated. 20
13. A single crystal pulling crucible according to Claim 9, wherein an innermost layer in said drum portion and bottom portion is formed by lamination of a carbon fiber cloth. 25
14. A single crystal pulling crucible according to Claim 9, wherein a surface of said carbon fiber reinforced carbon composite material is impregnated and covered with pyrolytic carbon. 30
15. A single crystal pulling crucible comprising a cylindrical drum portion and a bowl-like bottom portion and formed of carbon fiber reinforced carbon composite material, wherein said single crystal pulling crucible has a multi-layer construction comprising a first reinforced layer formed by said carbon fibers being paralleled and laid over said bottom portion; a second reinforced layer formed by carbon fiber sheets being laminated on a part of said bottom portion adjacent to said drum portion in a ring-like form; and a third reinforced layer formed by said carbon fibers being paralleled and wound along a circumferential direction of said drum portion and wherein said bottom portion is integrally formed without any hole. 35 40 45
16. A single crystal pulling crucible comprising a cylindrical drum portion and a bowl-like bottom portion and formed of carbon fiber reinforced carbon composite material, wherein said single crystal pulling crucible has a multi-layer construction comprising a first reinforced layer formed by said carbon fibers being paralleled and laid over said bottom portion; a second reinforced layer formed by carbon fiber sheets being laminated on a part of said bottom 50 55

portion adjacent to said drum portion in a ring-like form; and a third reinforced layer formed by said carbon fibers being paralleled and wound along a circumferential direction of said drum portion and wherein a surface of said carbon fiber reinforced carbon composite material is impregnated and covered with pyrolytic carbon.

17. A method of producing a single crystal pulling crucible comprising a cylindrical drum portion and a bowl-like bottom portion and formed of carbon fiber reinforced carbon composite material, said method comprising the steps of:

using a mandrel having a cylindrical portion having an outer diameter substantially equal to an inner diameter of said drum portion and a length larger than said drum portion; a protruding portion, located at one end of said cylindrical portion, for said bottom portion to fit therein; and a shaft projecting from the other end of said cylindrical portion at a center thereof, to produce a first molded member by the windings including a level winding of carbon fibers impregnated with matrix precursor being obliquely wound from the protruding portion to the other end of said cylindrical portion and a parallel winding of said carbon fibers impregnated with matrix precursor being wound in a circumferential direction of said cylindrical portion; and cutting said cylindrical portion of said first molded member at the other end side to produce a second crucible-like molded member.

18. A single crystal pulling crucible comprising a cylindrical drum portion and a bowl-like bottom portion and formed of carbon fiber reinforced carbon composite material, wherein carbon fibers of said carbon fiber reinforced carbon composite material are arranged including the winding by combination of a level winding of said carbon fibers being obliquely extended from said bottom portion to said drum portion and wound with varied distances from an apex of said bottom portion so that they can pass through the entire bowl-like bottom portion without being converged on said apex and a parallel winding of said carbon fibers being wound in a circumferential direction of said drum portion and wherein said bottom portion is formed without any hole.

19. A method of producing a single crystal pulling crucible comprising a cylindrical drum portion and a bowl-like bottom portion and formed of carbon fiber reinforced carbon composite material, said method comprising the steps of:

using a mandrel having a cylindrical portion

having an outer diameter substantially equal to an inner diameter of said drum portion and a length larger than twice as long as the drum portion; protruding portions, located at both ends of said cylindrical portion, for said bottom portion to fit therein; and a shaft projecting from a center of at least one of said protruding portions, to produce a first molded member by the windings including a level winding of carbon fibers impregnated with matrix precursor being wound so obliquely as to be engaged with said protruding portions at said both ends and a parallel winding of said carbon fibers impregnated with matrix precursor being wound in a circumferential direction of said cylindrical portion; and

cutting said first molded member at a center of said cylindrical portion to produce two number of second molded members having in said bottom portion a hole for allowing said shaft to pass through it.

20. A single crystal pulling crucible comprising a cylindrical drum portion and a bowl-like bottom portion and formed of carbon fiber reinforced carbon composite material, wherein carbon fibers of said carbon fiber reinforced carbon composite material are arranged including the winding by combination of a level winding of said carbon fibers being obliquely extended from said bottom portion to said drum portion, skirting along a hole in said bottom portion and a parallel winding of said carbon fibers being wound in a circumferential direction of said drum portion and wherein said bottom portion is formed, having a hole.

Fig.1

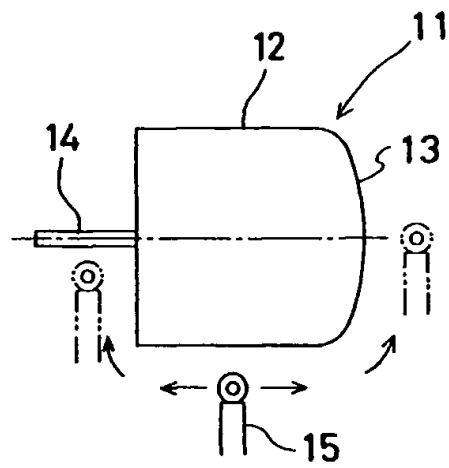


Fig.2

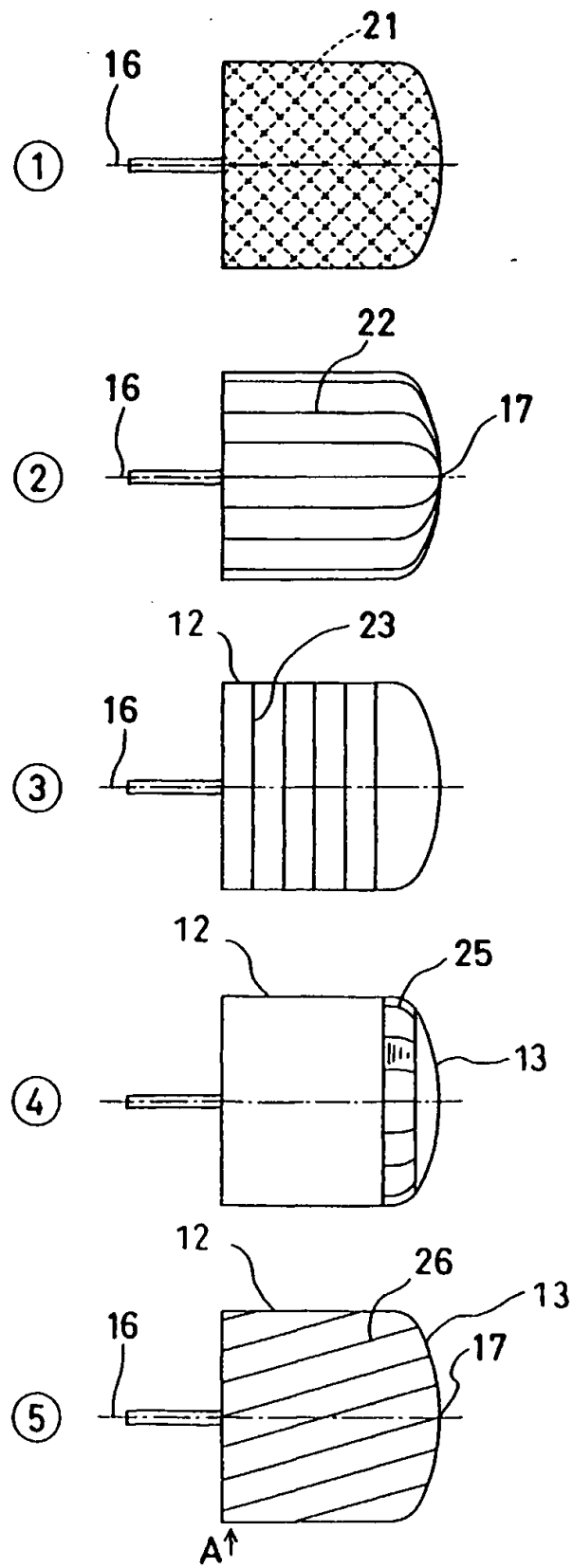


Fig.3

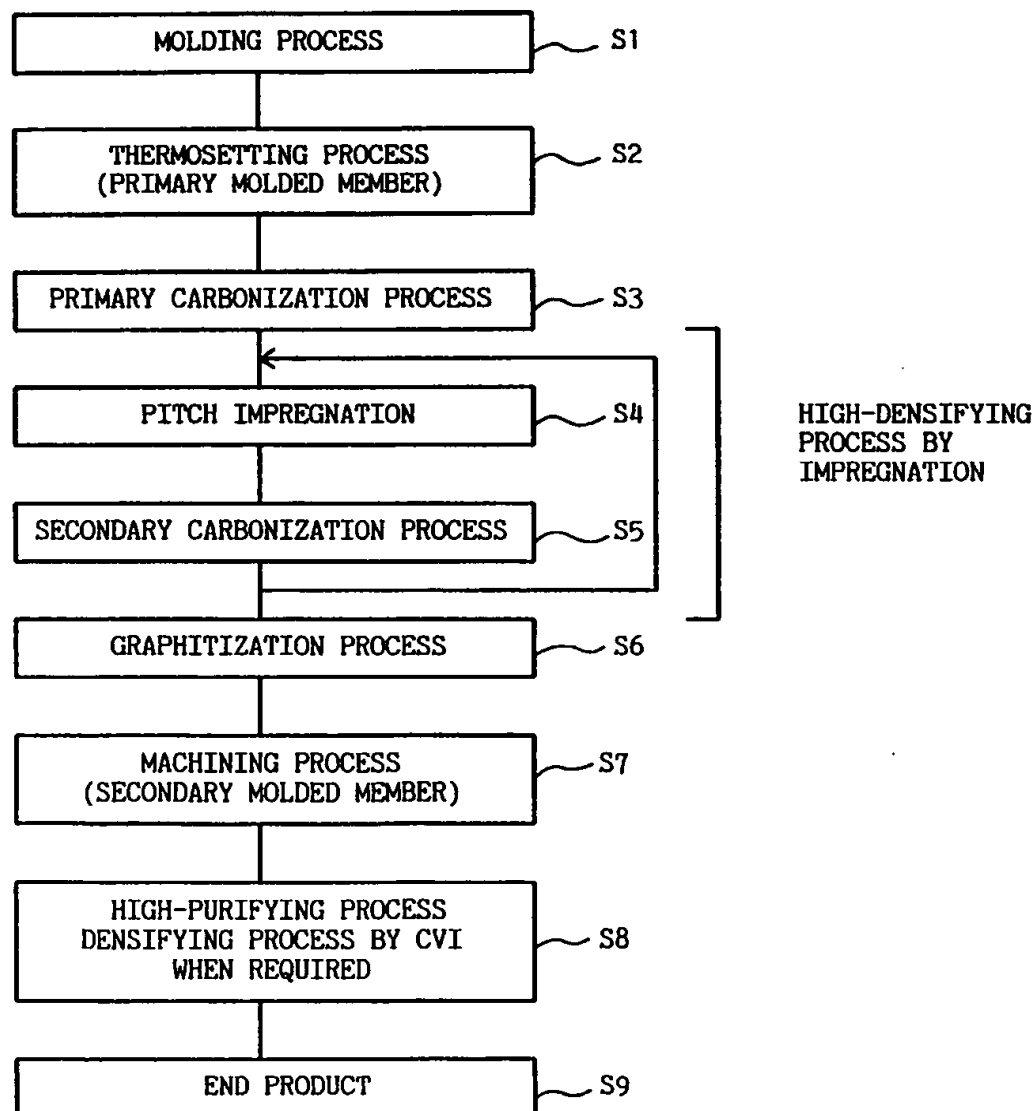


Fig.4

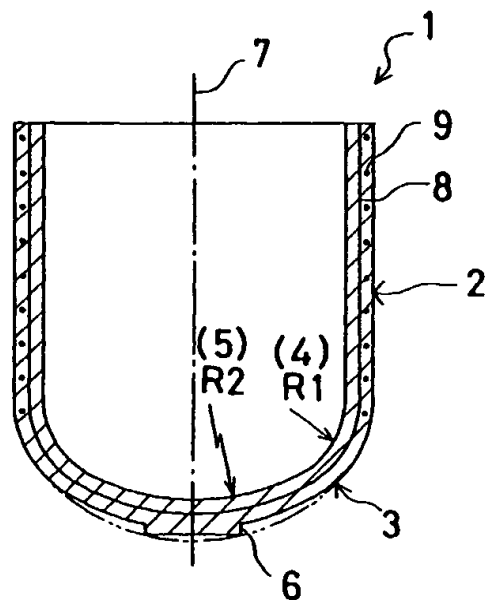


Fig.5

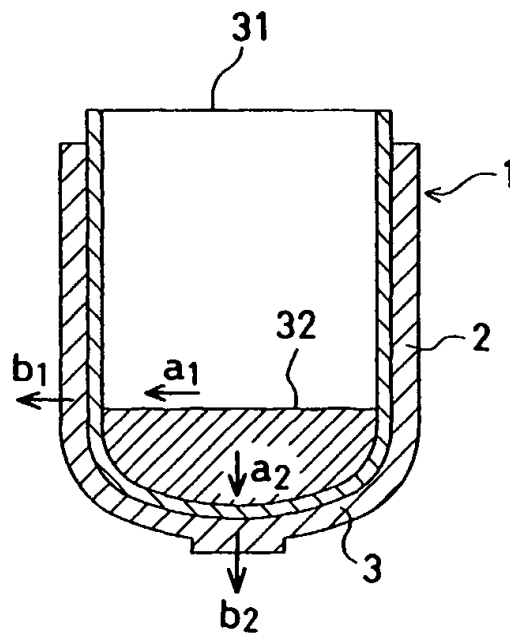


Fig.6

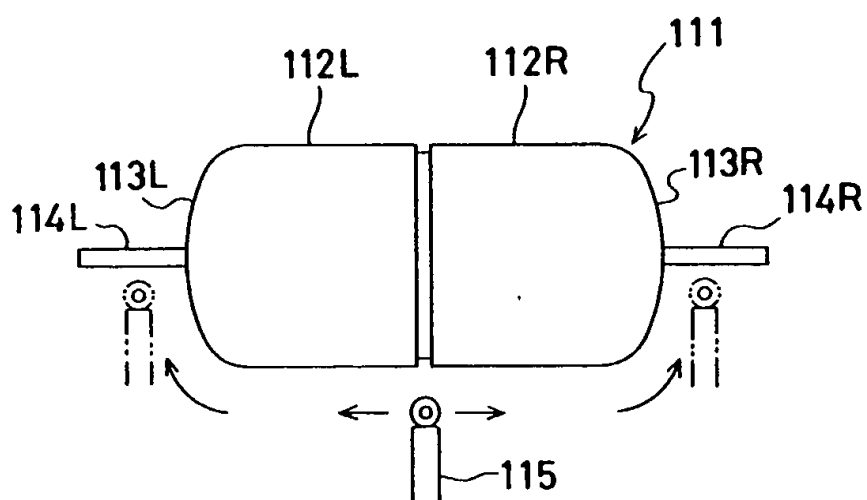


Fig.7

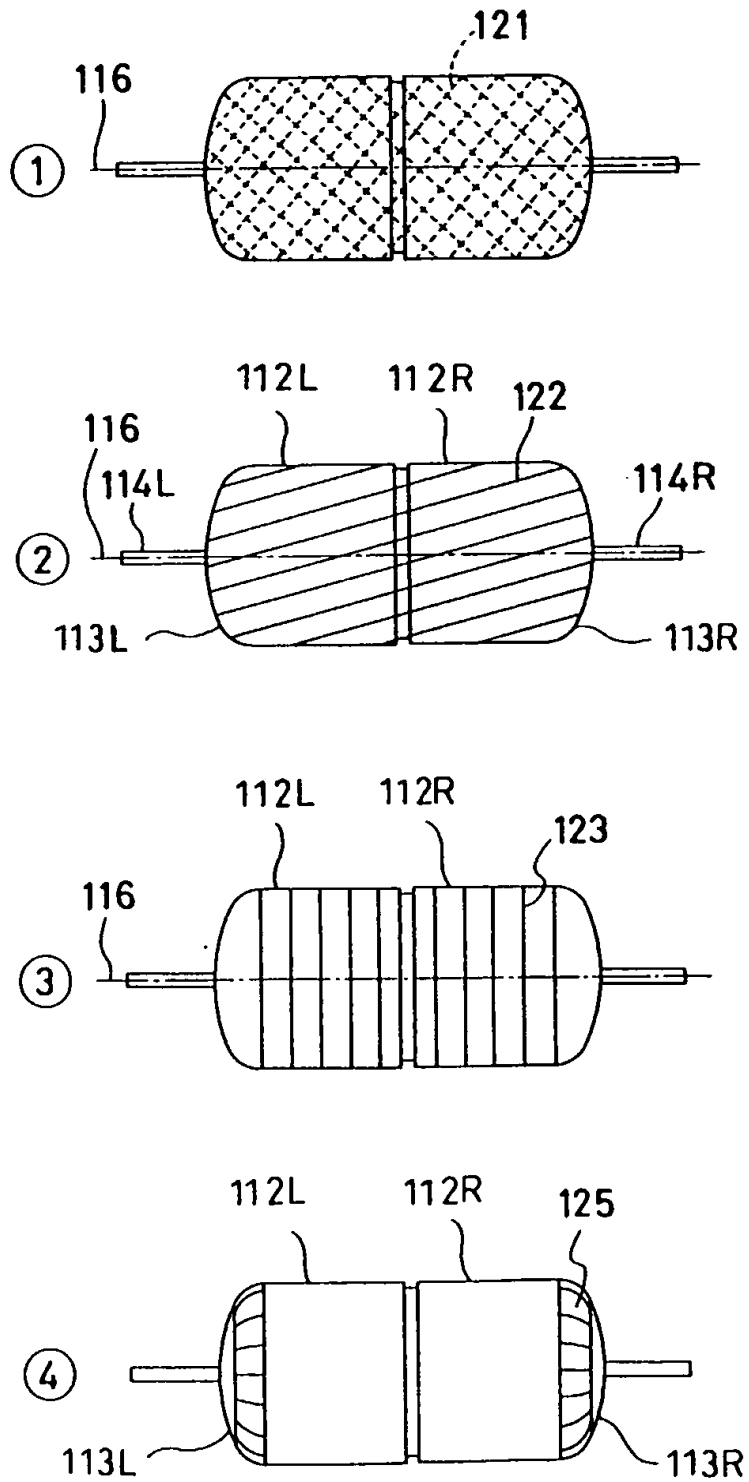


Fig.8

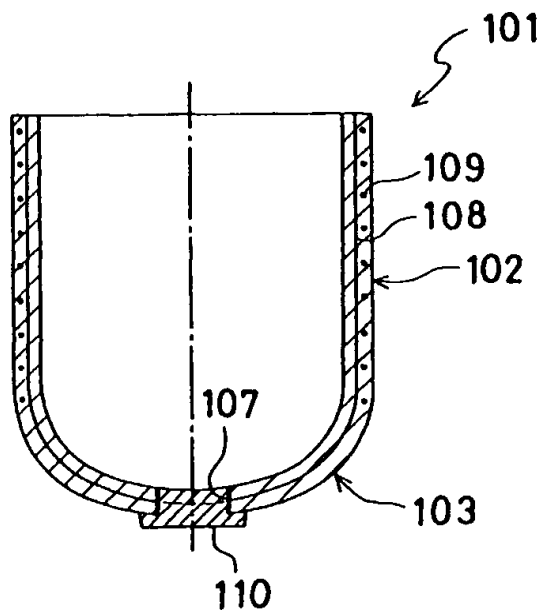


Fig.9 (a)

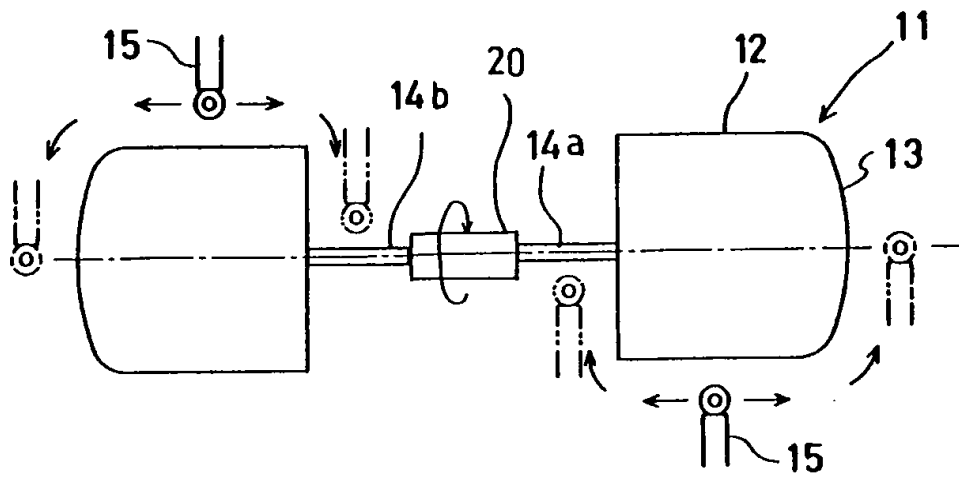
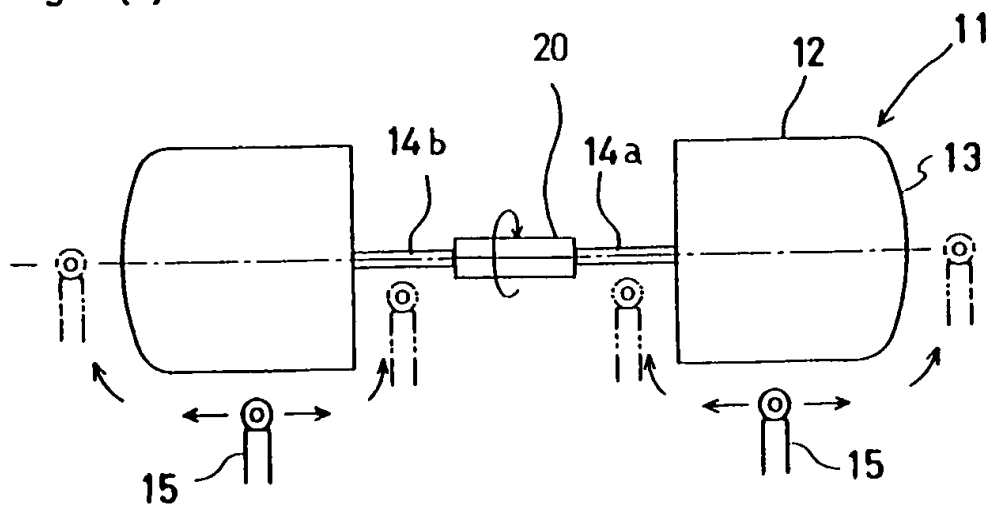


Fig.9 (b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02211

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl ⁶ C30B15/10 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl ⁶ C30B15/10 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1997 Jitsuyo Shinan Toroku Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1997 Koho 1996 - 1997 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1997 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 3-43250, Y2 (Tokai Carbon Co., Ltd.), September 10, 1991 (10. 09. 91), Claim; Fig. 1 & JP, 63-7174, U	1 - 20
A	JP, 4-238865, A (Toho Rayon Co., Ltd.), August 26, 1992 (26. 08. 92), (Abstract); Par. No. (0005); (Fig. 1) (Family: none)	1 - 20
A	JP, 8-26881, A (Toshiba Denko Co., Ltd.), January 30, 1996 (30. 01. 96), (Claim 2), (Claim 9) (Family: none)	1 - 20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search October 6, 1997 (06. 10. 97)		Date of mailing of the international search report October 14, 1997 (14. 10. 97)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

CLIPPEDIMAGE= JP02000185995A

PAT-NO: JP02000185995A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000185995 A

TITLE: CRUCIBLE FOR PULLING UP SINGLE CRYSTAL MADE OF
CARBON- FIBER REINFORCED
CARBON COMPOSITE MATERIAL

PUBN-DATE: July 4, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HIRAOKA, TOSHIJI

YAMAJI, MASATOSHI

COUNTRY

N/A

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOYO TANSO KK

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP10363721

APPL-DATE: December 22, 1998

INT-CL (IPC): C30B015/10;C04B035/83

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the elimination of carbon fibers, prolong the life and stably install a crucible in a chamber by molding the crucible for pulling up a single crystal from a carbon-fiber reinforced carbon composite material and forming a connecting part of the bowl-shaped bottom in the central part to a device into a recessed state.

SOLUTION: This crucible 41 for pulling up a single crystal made of a carbon-fiber reinforced carbon composite material is obtained by rotating a mandrel having a cylindrical part and a bulged part through a shaft part and

winding carbon fibers impregnated with a resin which is a matrix precursor around the outer periphery thereof according to a filament winding method, heat-treating the resultant crucible- shaped molded product, carbonizing the resin, further carrying out graphitization and purity raising treatment, providing a molded product composed of the carbon-fiber reinforced carbon composite material, machining the molded product and forming the bottom in the central part into a recessed state. The recessed part 42 has a prescribed size and the wall thickness in the thinnest part is preferably

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-185995

(P2000-185995A)

(43) 公開日 平成12年7月4日(2000.7.4)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

キーワード(参考)

C 3 0 B 15/10

C 3 0 B 15/10

4 G 0 3 2

C 0 4 B 35/83

C 0 4 B 35/52

E 4 G 0 7 7

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平10-363721

(22) 出願日

平成10年12月22日(1998.12.22)

(71) 出願人

000222842

東洋炭素株式会社

大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号

(72) 発明者

平岡 利治内

香川県三豊郡大野原町萩原850 東洋炭素株式会社内

(72) 発明者

山地 雅俊

香川県三豊郡大野原町萩原850 東洋炭素株式会社内

(74) 代理人

100089196

弁理士 梶 良之

Fターム(参考) 4G032 AA01 AA52 BA01 GA09 GA12

4G077 AA02 BA04 CF00 EG01 EG02

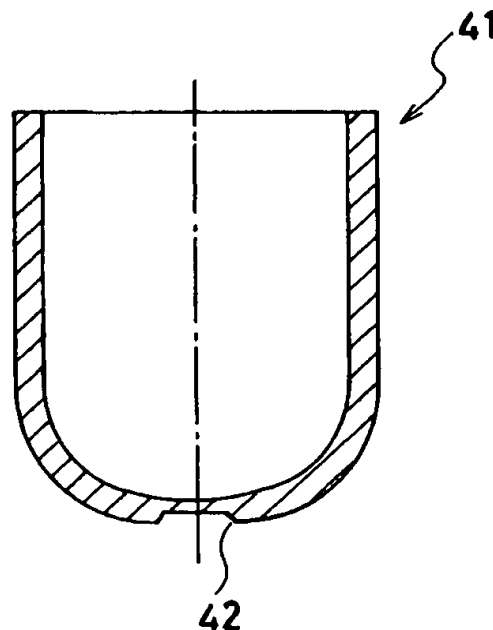
HA12 PD01 PD02

(54) 【発明の名称】 単結晶引き上げ用炭素繊維強化炭素複合材料製ルツボ

(57) 【要約】

【課題】 一体型形状であっても、炭素繊維の離脱がなく、ルツボとした十分な機械的強度を有し、チャンバー内に安定して設置されうることのできる単結晶引き上げ用C/C材製ルツボを提供する。

【解決手段】 ルツボ底部中央部を凹状に加工することにより炭素繊維の離脱が抑制でき、小サイズのルツボの場合ペディスタルを直接この凹部に装入することにより、単結晶引き上げ装置に安定して設置することが可能となる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素繊維強化炭素複合材料からなる単結晶引き上げ用ルツボであって、ボウル形状の底部を有し、該底部中央部の装置への連結部分が凹状である単結晶引き上げ用炭素繊維強化炭素複合材料製ルツボ。

【請求項2】 前記底部が、平面加工されている請求項1記載の単結晶引き上げ用炭素繊維強化炭素複合材料製ルツボ。

【請求項3】 前記底部中央部の凹状部の最薄部肉厚が、ルツボ側胴部の肉厚の50%以上である請求項1又は2いずれか記載の単結晶引き上げ用炭素繊維強化炭素複合材料製ルツボ。

【請求項4】 前記底部中央部の凹状部に直接ベディスタルが装入され、装置内で支持される請求項1乃至3いずれか記載の単結晶引き上げ用炭素繊維強化炭素複合材料製ルツボ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、チョクラスキー法（以下CZ法と呼ぶ）によるシリコン単結晶引き上げ等に用いられる単結晶引き上げ用ルツボに関し、特に炭素繊維強化炭素複合材料（以下C/C材と呼ぶ）製のルツボに関する。

【0002】

【従来の技術】CZ法において、シリコン単結晶の製造は、ルツボの中の溶融シリコンを引き上げるることにより生成される。このルツボには高融点、高温安定性や溶融シリコンと反応しにくいという特性を有する石英製の物が使用されている。図1にCZシリコン単結晶引き上げ装置の模式概略図を示し、CZ法の概略を説明する。

【0003】図1において、チャンバー1内で、多結晶シリコンが充填された石英ルツボ2は、ルツボ3の内部に載置される。このルツボ3は受け皿6に載置され、ベディスタル7で軸支され、チャンバー1内の中央部に位置する。さらに、ルツボ3の外周を取り巻くようにヒーター4、保温筒5が設けられ、石英ルツボ2内の多結晶シリコンを加熱溶解する。多結晶シリコンの温度はパイロメーター8で直接測定され、温度制御されている。そして、シードチャック9に取り付けられた種結晶10を石英ルツボ2内の溶融多結晶シリコンに浸漬し、前記ルツボ3と同方向または逆方向に回転させつつ引き上げてシリコン単結晶を成長させる。

【0004】CZ法によるシリコン単結晶の製造には、従来よりシリコンをその内部で溶融するための石英ルツボと、これを取容して外部から支持するための黒鉛製のルツボが用いられている。最近では、製造する単結晶が大口径化しつつあることに伴い、前記のCZ法に用いられる引き上げ装置も大型化されている。これによって、従来の黒鉛製ルツボでは重量が増加することによるハンドリング上の問題や、装置内の有効処理寸法が小さくな

るという問題がでてきた。

【0005】炭素繊維強化炭素複合材料（以下C/C材という）は、黒鉛材に比較して、軽く、そして、各種機械的強度が高いため、有効に装置の処理室を使用することができ、軽量のため、装置への設置等のハンドリング性にも優れている。これらのことから、現在、大口径のCZ法による単結晶引き上げ装置に用いられる炉構成品はルツボを始めとして、黒鉛製のものからC/C材製の物へと移りつつある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】CZ装置では、前述したように、石英ルツボ2を載置するルツボ3は、受け皿6に載せられ、ベディスタル7に支えられて装置に設置されている。このため、従来の黒鉛ルツボは、底部中央部が、受け皿6に安定的に載置されるために凸状となっている。C/C材もこれに倣い、ルツボ底部中央部を所定の径を有する凸状に加工していた。

【0007】しかしながら、C/C材のルツボ底部中央部を凸状に加工する場合、ルツボ底部が分割形状となっているもの、例えば、本発明者らによる特開平10-152391号公報等の場合は問題ないが、フィラメントワインディング法によって成形された一体形状品の場合、端部球円筒マンドレルに極巻きに近い巻き方で巻かれているために、底部を凸状に加工すると、どうしても炭素繊維の離脱が発生する。このため、製法的に制約を受けると同時に、製品としての寿命を短くする原因となっている。

【0008】そこで、本発明の目的は、一体型形状であっても、炭素繊維の離脱がなく、チャンバー内に安定して設置できる単結晶引き上げ用C/C材製ルツボを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために本発明のうち請求項1に記載の発明は、炭素繊維強化炭素複合材料からなる単結晶引き上げ用ルツボであって、ボウル形状の底部を有し、該底部中央部の装置への連結部分が凹状である単結晶引き上げ用炭素繊維強化炭素複合材料製ルツボである。

【0010】底部中央部を凹状に加工した場合、凸状に加工した場合に生ずる炭素繊維の露呈はなく、したがって、加工後の炭素繊維の離脱を抑制できる。

【0011】請求項2に記載の発明は、前記底部が、平面加工されている請求項1記載の単結晶引き上げ用炭素繊維強化炭素複合材料製ルツボである。

【0012】底部を平面に加工することにより、ルツボの設置安定性が高くなり、また、ハンドリング性が向上する。

【0013】請求項3に記載の発明は、前記底部中央部の凹状部の最薄部肉厚が、ルツボ側胴部の肉厚の50%以上である請求項1又は2いずれか記載の単結晶引き上

げ用炭素繊維強化炭素複合材料製ルツボである。

【0014】凹状部の最薄部肉厚が、ルツボ側胴部の肉厚に対し50%以下であると、ルツボの底部頂点を通る炭素繊維の多くを切断するため、機械的強度が低下し、停電時等の非常停止時の溶融金属の急激な冷却、凝固の際に発生する応力に十分に耐えうることができなくなるため、70%以上であることが好ましく、特に75%以上が好ましい。

【0015】請求項4に記載の発明は、前記底部中央部の凹状部に直接ベディスタルが装入され、装置内で支持される請求項1乃至3いずれか記載の単結晶引き上げ用炭素繊維強化炭素複合材料製ルツボである。

【0016】ベディスタルを該凹部に装入することができ、受け皿を介在することがなく、直接装置に設置することが可能となる。

【0017】以下、本発明の実施例を図面に基づいて説明する。図2において、マンドレル11は、円筒部12と、円筒部12の一端でボウル状に膨出する膨出部13と、円筒部12の他端の中心から突設された軸部14とからなる。円筒部12はルツボ胴部の内径に相当する外径を有し、ルツボ胴部よりやや長くなっている。膨出部13はルツボ底部の内側の湾曲形状に沿う湾曲した外面を有している。このマンドレル11を制御された回転が可能な軸部14によって支持し、マトリックス前駆体が含まれた炭素繊維を供給するデリバリアイ部15を図示のようにマンドレル11の外周に沿って移動させると、ボーラ巻き、バラレル巻き、レベル巻き等のフィラメントワインディングが自在に行える。このとき、円筒部12の他端側の側面に巻き付けられる炭素繊維は捨て巻きとなる。他端側円筒部で炭素繊維がすべる事があるので、ピンを設置して炭素繊維のズレ防止を行う事があ

る。

【0018】図3により図2のマンドレルを用いて成形体を得るまでの工程を説明する。マンドレル11の表面に、樹脂等のマトリックス前駆体が含まれた2Dクロス21を多層張りつける(①工程)。この2Dクロス21を最内層とすることにより、内表面がフラットになる。

【0019】つぎに、膨出部13に掛けられ円筒部12に至るレベル巻き26を行う(②工程)。このレベル巻き26は、中心軸16に対する巻き付け角度が0°~10°になるように巻き付けられるものであって、ルツボ底部からルツボ胴部に至る軸方向強化層を形成する。このとき、膨出部13におけるレベル巻き26が頂点17に集中しないように、頂点17からの距離を変えた巻きかけを行い、膨出部13の大きな曲率半径の湾曲部分の全体に炭素繊維が通るように分散する。

【0020】つぎに、円筒部12の周方向に沿って巻き付けるバラレル巻き23を行う(③工程)。このバラレル巻き23は、中心軸16に対する巻き付け角度が90

* 近くとなるように巻き付けられるものであって、ルツボ胴部の周方向強化層を形成する。

【0021】上述したバラレル巻き(②工程)とレベル巻き(③工程)の組み合わせにより、マンドレル11の外周に略均一厚みの組み合わせ層が形成される。マンドレル11の外周の成形体が所定厚みになるまで、②と③の工程による組み合わせ層を複数層重ねる。

【0022】以上の成形工程後、成形体が巻き付けられたマンドレルのまま乾燥させる。次に、マンドレル外周の成形体に外圧を付与しながら加熱し、マトリックス前駆体の樹脂を熱硬化させる。そして、図3のA線で成形体を切断することにより、ルツボ状の成形体を得る。この成形体を不活性雰囲気中で800~1000℃に加熱、焼成し炭素化を行う。次に、この炭素化した成形体に、ピッチ等を含浸し、800~1000℃で焼成するという工程を2~4回繰り返す、緻密化する。所定の密度が得られれば、ハロゲンガス雰囲気中の常圧下で1800~2200℃に加熱し、黒鉛化させるとともに高純度化処理を行う。その後、この成形体を所定の形状に機械加工し、ルツボ形状とする。なお、この加工の際に、底部の形状を所望の大きさの凹状部に加工する。その後、ハロゲンガス雰囲気中、0.1~500 Torrの減圧下において高純度化処理を行い、灰分で5ppm以下の高純度品とする。次に、CVD法により、表面の気孔を介して内部に熱分解炭素を含浸し、表面を被覆する。

【0023】ここで、熱分解炭素とは、炭化水素類、例えば、炭素数1~8、特に炭素数3のプロパンやメタンガス等の炭化水素ガスもしくは炭化水素化合物を熱分解させて得られる高純度で高結晶化度の黒鉛化物である。

【0024】また、ここで言うCVD法とは、化学気相蒸着法(Chemical Vapor Deposition)のことであり、前述した熱分解炭素を基材の開気孔より内部にまで浸透析出させる所謂CVI法を包含する方法であって、前述した炭化水素類あるいは炭化水素化合物を用い、炭化水素濃度3~30%好ましくは5~20%とし、全圧を100 Torr好ましくは50 Torr以下の操作をする。このような操作を行った場合、炭化水素が基材表面付近で脱水素、熱分解、重合などによって巨大炭素化合物を形成し、これが基材上に沈積、析出し、更に脱水素反応が進み緻密な熱分解炭素層が形成され、あるいは浸透して含浸される。析出の温度範囲は一般に800~2500℃までの広い範囲であるが、できるだけ深く含浸するためには1300℃以下の比較的低温領域で熱分解炭素を析出させることが望ましい。また析出時間は50時間好ましくは100時間以上の長時間にすることが内部にまで熱分解炭素を形成させる場合には適している。さらにこれによって、各繊維間の隅々にまで熱分解炭素を形成することが可能となり、C/C材の層間剪断強度の改善に寄与する。また含浸の程度を高めるために、等温法、温度勾配法、圧力勾配法等が使用でき、時間の短縮

及び緻密化を可能にするバルス法を使用してもよい。その後、表面に緻密な熱分解炭素を被覆する。通常は、1500～2200℃で、その他は上記条件とし、所望の厚みになるよう、保持時間を調整する。

【0025】

【実施例】以下、具体的な実施例について説明する。なお、本発明は以下に示す実施例に限定されることはない。

(実施例1) 図2のマンドレルを使用し、マンドレル表面にトレカT-300 6K(東レ(株)製)平織りクロスにフェノール樹脂を含浸したものを3層張りつけ、その上にフィラメントワインディングを施した。フィラメントワインディングは、トレカT-300 12K(東レ(株)製)フィラメント6本にフェノール樹脂を含浸させながら、レベル巻き、中心軸に対する巻き付け角が85°～90°の平行巻きを交互に巻き付けた。胴部は平行巻きとレベル巻きの混合層になるが、底部はレベル巻きだけになる。これにより層厚み6mmの成形体を得られた。つぎに、オープン中にて成形体を熱硬化させた。熱硬化後、マンドレルから取り外し、ルツボ状成形体を得た。つぎに、1000℃まで昇温し、C/C複合材を得た。さらに、ピッチ含浸と焼成を2回繰り返して緻密化を行った。加えて、最終熱処理として、ハロゲンガス雰囲気下の常圧で2000℃に加熱し、黒鉛化と共に高純度化処理を行った。

【0026】以上の工程を経て得られた成形体を、その底部中央部を図4に示すように、凹状に機械加工する。この際、図に示すように、凹部の切り込み部42はルツボ軸方向に対して角度を付けて切り込まれている。機械加工後、更に、ハロゲンガス雰囲気中で、減圧下、2000℃で、高純度化処理を行った。その後、CVD法によって、熱分解炭素の含浸、被覆処理を行い最終製品を得た。このCVD処理によって、C/C材のかさ密度は1.58g/cm³となった。このようにして得られたC/C材製のルツボを単結晶引き上げ装置に使用した。

【0027】(実施例2) 図5に示すように、ルツボ底部中央部の凹状部の角部52に軸に垂直になる様加工し

た以外、実施例1と同様の手段で、C/C材製のルツボを得、単結晶引き上げ装置に使用した。

【0028】(実施例3) 図6に示すように、ルツボ底部62を平面に加工し、その中央部を凹状63に加工した以外、実施例1と同様の手段で、C/C材製のルツボを得、単結晶引き上げ装置に使用した。

【0029】(実施例4) 図7に示すように、実施例3と同様、ルツボ底部72を平面に加工し、その中央部を凹状63に加工した以外、実施例1と同様の手段で、C/C材製のルツボを得、単結晶引き上げ装置に使用した。

【0030】(実施例5) 図8に示すように、ルツボ底部中央部の凹状部を2段にし、装入されるベディスタルとの結合性を高めた以外、実施例1と同様の手段で、C/C材製のルツボを得、単結晶引き上げ装置に使用した。

【0031】(実施例6) 図9に示すように、ルツボ底部中央部の凹状部を円錐状に加工した以外は、実施例1と同様の手段で、C/C材製のルツボを得、単結晶引き上げ装置に使用した。

【0032】(比較例1) 図10に示すように、ルツボ底部を凸状に加工した以外は、実施例1と同様の手段で、C/C材製のルツボを得、単結晶引き上げ装置に使用した。

【0033】(比較例2) 図4に示すように、ルツボ底部を凹状に加工を施した。この底部の肉厚を側胴の33%の厚みとした以外は、実施例1と同様の手段で、C/C材製のルツボを得、単結晶引き上げ装置に使用した。

【0034】前記実施例1乃至6及び比較例1と2のルツボすべてについて、側胴部の肉厚と、底部の肉厚を三次元測定器で測定し、肉厚(底部/側胴部)の比率を求めた。また、加工時の繊維の離脱状況と、単結晶引き上げた時のルツボの状態についても観察した。その結果を表1にまとめて示す。

【0035】

【表1】

	側胴部厚み (mm)	底部(mm) 底部/側胴	加工時の 繊維離脱	30回引き上げ後の ルツボの状態
実施例1	6	4.2 (70%)	なし	異常なし
実施例2	6	5.4 (90%)	なし	異常なし
実施例3	6	3.0 (50%)	なし	異常なし
実施例4	6	3.6 (60%)	なし	異常なし
実施例5	6	3.0 (50%)	なし	異常なし
実施例6	6	4.8 (80%)	なし	異常なし
比較例1	6	12.0(200%)	あり	繊維リング状に離脱
比較例2	6	2.0 (33%)	なし	底亀裂有り

【0036】

【発明の効果】ルツボ底部中央部を凹状に加工することで、炭素繊維の離脱が抑制できるとともに、小サイズのルツボの場合、ペディスタルを直接装入することが可能となり、ルツボ受け皿という構成部材を必要とせずとも、安定して装置内に設置することが可能となり、装置の処理室を有効に利用することができる効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】CZ単結晶引き上げ装置の概略図である。

【図2】本発明のルツボの成形体を得るためのマンドレルの側面図である。

【図3】本発明のルツボの成形体を得るまでの成形工程を示す図である。

【図4】本発明の実施の一つのC/C材製ルツボの最終製品の断面図である。

【図5】本発明の実施の一つのC/C材製ルツボの最終製品の断面図である。

【図6】本発明の実施の一つのC/C材製ルツボの最終製品の断面図である。

*【図7】本発明の実施の一つのC/C材製ルツボの最終製品の断面図である。

【図8】本発明の実施の一つのC/C材製ルツボの最終製品の断面図である。

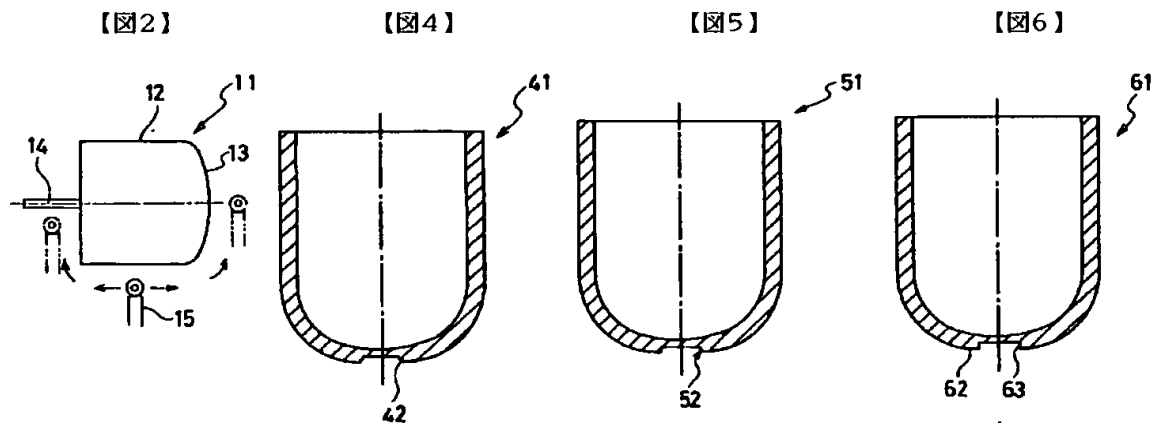
【図9】本発明の実施の一つのC/C材製ルツボの最終製品の断面図である。

【図10】比較例1におけるC/C材製ルツボの最終製品の断面図である。

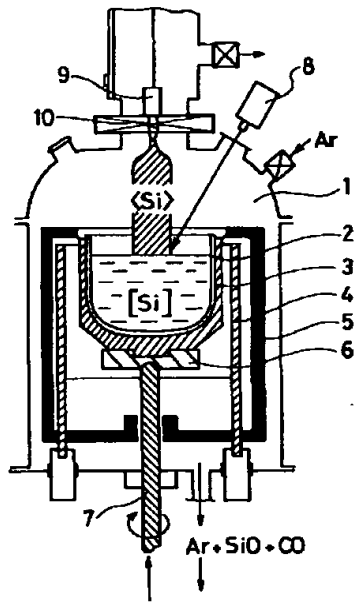
【符号の説明】

- 1 チャンバー
- 2 石英ルツボ
- 3 ルツボ
- 4 ヒーター
- 6 受け皿
- 7 ペディスタル
- 21 クロス
- 23 パラレル巻き
- 26 レベル巻き

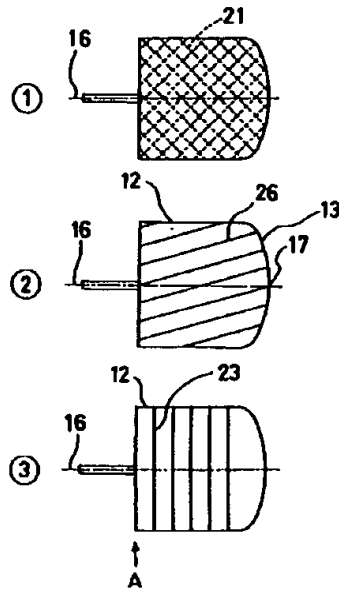
*



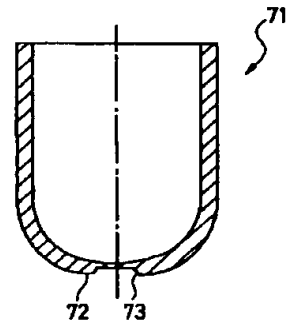
【図1】



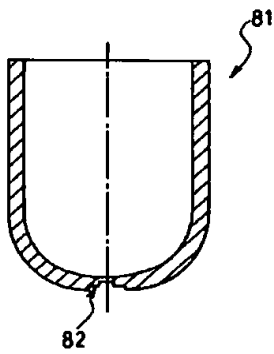
【図3】



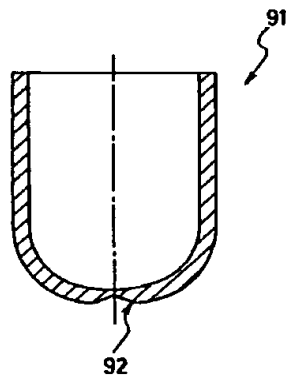
【図7】



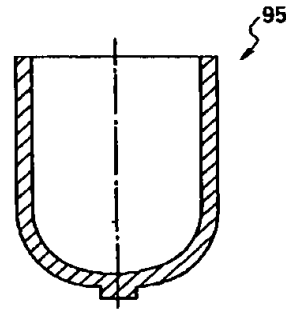
【図8】



【図9】



【図10】



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-158090

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) IntCl. ⁸	識別記号	F I	
C 3 0 B 15/10		C 3 0 B 15/10	
C 0 4 B 35/83		29/06	5 0 2 B
35/52		C 0 4 B 35/52	E
C 3 0 B 29/06	5 0 2		G
		35/54	A
		審査請求 未請求 請求項の数 9	FD (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-329078

(22) 出願日 平成8年(1996)11月26日

(71) 出願人 000228338

日本カーボン株式会社

東京都中央区八丁堀2丁目6番1号

(72) 発明者 久米将実

神奈川県横浜市鶴見区生麦3-8-12

(72) 発明者 野竹 毅

埼玉県北葛飾郡杉戸町鷺巣375-8

(72) 発明者 田中義和

神奈川県横浜市港南区丸山台2-36-30

(54) 【発明の名称】 半導体単結晶引上げ用C/C製ルツボの製法

(57) 【要約】

【課題】 C/C材を半導体単結晶引上げ装置の黒鉛ルツボに用いて大型化にも容易に対応できるC/C材の高温高強度特性を生かした構造と製法を提案する。

【解決手段】 黒鉛ルツボを内外2重構造として高強度部材のC/C材を外側に等方性黒鉛材(CIP材)を内側としたもの又は直円筒部と曲面R部を含む底部に分割したC/C材で構成する。その製法においてハンドレイアップオートクレーブ法、フィラメントワインディング法により予備成形し、その後金型を用いてプレス成形する2段成形を包含する。そして、成形品を焼成し、更に緻密化工程についても、密封金属容器中に収容して加圧下焼成するか、ピッチガス富化雰囲気とすることにより、揮発ロス分を抑えて焼成収率を上げる工程を包含する。さらに、ルツボの外周面に熱分解黒鉛又は熱分解炭素をコートするか、C/C材のマトリックス部分をハードカーボンにするか、全体をセミグラファイト化(半黒鉛質化)する工程を包含する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ルツボを内外2重構造として、その内側に等方性黒鉛材（CIP材）を使用し、外側をC/Cコンポジットで構成した半導体単結晶引上げ用C/C製ルツボの製法。

【請求項2】 ルツボを円筒部と底部曲面部に分割形成した半導体単結晶引上げ用C/C製ルツボの製法。

【請求項3】 請求項1又は請求項2において、C/C材の素材をハンドレイアップ等で予備成形し、その後金型を用いてプレス成形する2段階成形法を用いることを特徴とする。

【請求項4】 請求項3においてC/C材の素材をクロス、フェルト、ヤーンに加えメリヤス編の炭素繊維を用いることを特徴とする。

【請求項5】 請求項3においてC/C材のフィラーとして炭素繊維と樹脂系ビーズ、黒鉛粉末又は炭素粉末の1種以上とを用いることを特徴とする。

【請求項6】 請求項3においてC/C材の素材緻密化を密封金属容器中におき加圧下焼成することを特徴とする。

【請求項7】 請求項3においてピッチ又は樹脂含浸品を再焼成し、C/C材の素材緻密化する時に、含浸品の外周部にピッチを配置してピッチガス富化雰囲気とすることを特徴とする。

【請求項8】 ルツボの内外周面に熱分解黒鉛（PG）又は熱分解炭素（PC）をコートしてなる半導体単結晶引上げ用C/C製ルツボの製法。

【請求項9】 C/C材のマトリックス部分を含浸材をレジン又はピッチにスートを追加するか、最終熱処理温度を2200℃～2000℃にすることにより難黒鉛化性とすることを特徴とする。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、半導体単結晶引上げ装置の石英ルツボを支持するために用いられる炭素繊維複合炭素材（以下C/Cという）製ルツボに関する。

【0002】

【従来の技術】チョクラスキー法（CZ法）に適用されるルツボ装置は、Siなどの半導体を溶融するための石英ルツボとこれを収容して外部から支持する黒鉛ルツボとの二重構造となっている。

【0003】一般に、半導体物質、特にシリコンの単結晶は主にチョクラスキー法と呼ばれる回転引上げ法によって製造されている。チョクラスキー法は溶融液に浸した種結晶を回転させながら引上げて単結晶を作る結晶育成法である。

【0004】例えばシリコン単結晶を製造する場合には、黒鉛ルツボに内装された石英ガラスルツボ内で高純度のシリコン多結晶を外部のカーボンヒーターにより加熱溶融し、この溶融液に最初シリコンの種結晶を浸して

回転させながらゆっくり引き上げる。

【0005】この操作はシリコンの固-液境界温度である1413℃をはさんで1450℃近くの温度で行われるが、石英ガラスは1200℃以上の温度では軟化をはじめるので、黒鉛ルツボで支えて軟化による変形を防止している。このようにシリコン単結晶引上げ操作中石英ガラスと黒鉛は接触し、 $\text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{SiO}$ の反応等で黒鉛ルツボが消耗し減肉が進行する。

【0006】これを防止するため例えば特開昭63-117988号公報ではFranklinのP値を用いて計算される黒鉛化度（1-P）の値が温度2500℃処理後で0.6以下であり、かつ半径が1μm以上の細孔の占める容積が0.1cm³/g以下である気孔構造を有する黒鉛素材からなることを特徴とする半導体単結晶製造用黒鉛ルツボが提案されているが、単結晶引上げ操作においては20回前後で黒鉛ルツボの交換を行っている。

【発明が解決しようとする課題】

【0007】黒鉛ルツボに対して最近、薄肉でも強度の高いC/C材を用いる提案がされている。例えば実公平3-43250号では円筒状の側壁部をC/C製とし、黒鉛材を台座部品としたルツボがある。類似の提案で実用新案登録番号第3012299号にはルツボの直胴部とR部が一体となったC/C製部材に黒鉛の底部品との組合ルツボがある。

【0008】しかし、高価なC/C材を用いているが、高強度のC/C材の特徴を生かし、大型ルツボに最適な構成、その製法についていまだ不十分である。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の課題を解決した単結晶引上げ用ルツボを提供するもので、構造的特徴と製法の特徴を有するものである。

【0010】構造的特徴は、等方性黒鉛材（CIP材）を内側とし、外側をC/C材とした内・外2重構造として高強度部材のC/C材と高密度で表面積の少ないCIP材の特徴とを発揮させたもの又は直円筒部と曲面部を含む底部に分割成型したC/C材で構成するものである。

【0011】又製法の特徴は、従来のC/C材の製法に加え各種炭素繊維のフィラー（炭素質、黒鉛質の双方を含む）を用いて、ハンドレイアップ-オートクレープ法、テープレイアップ-オートクレープ法等により予備成形し、その後金型を用いてプレス成形する2段階の成形を包含する。

【0012】成形品を焼成し、更に緻密化工程についても従来法に加え密封金属容器中に収容して加圧下焼成するか、ピッチガス富化雰囲気とすることにより、揮発ロス分を抑えて焼成収率を上げる工程を包含する。

【0013】ルツボ材のSiO₂、Si、SiOガスとの反応を抑えるために、通常工程品に加えルツボの外周

面に熱分解黒鉛又は熱分解炭素をコートするか、C/C材のマトリックス部分をハードカーボンにするか、全体をセミグラファイト化（半黒鉛質化）する工程を包含する。

【0014】

【発明の実施の形態】本願は、半導体単結晶の直径が8インチより大きいものがニーズとしてありこれに伴って、単結晶引上げ用石英ルツボと黒鉛ルツボも等も大口径のルツボとなる。一般に単結晶の直径の約3倍の大きさがルツボの大きさである。

【0015】従って8インチのシリコン単結晶を得るためには24インチ前後の直径のルツボ材を必要とする。将来12インチ以上の大口径のシリコン単結晶を得ようとする、ルツボ材は36インチ以上の直径を要するとされている。本発明はこの大口径化にも対応できるルツボ材の構成とその製法を提案する。

【0016】次に好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。石英ルツボを収容して外部から支持する黒鉛ルツボを内外2重構造としてその内側石英ルツボと接する側にCIP材を外側強度部材としてC/Cコンポジットで一体構成した半導体単結晶引上げ用C/C製ルツボ又は黒鉛ルツボを円筒部と底部曲面部に分割成型した半導体単結晶引上げ用C/Cルツボ製である。その構成例を図1～図3に示す。

【0017】本願は、上記の形状構成により、C/C材の強度部材としての能力を発揮させ、成型性を改善し製造コストを削減できる。

【0018】即ちC/C材の円筒部でルツボ外径方向の応力を支持し、石英ルツボとの反応を抑えるために反応性の小さいCIP材を用いるか、円筒部と底部曲面部に分割したC/C材ルツボとして反応が比較的に多い底部C/C材のみを交換する構成をとる。本構成とすることによりルツボ費用を削減できる。

【0019】黒鉛ルツボに使用上の要求される特性は、シリコン等の半導体単結晶引上げの際に石英ガラスルツボの変形を防止しシリコン等の溶融金属が漏れたり、流出させないように保持することである。この際に黒鉛ルツボにはシリコン等の半導体の溶液及び石英ガラスの全重量と温度に耐える高温強度が最低限必要である。

【0020】本願の構成とすると高温強度においても優れたC/C材を強度部材として使用し、石英ガラスとの反応を抑えるためにCIP材を用いるか又は反応消耗の多い底部曲面部を分割し、この底部曲面部のC/C材を交換する方法を採る。

【0021】次にルツボに使用するC/C材については、従来法による製法に加えてフィラメントワインディング法（FW法）、ハンドレイアップオートクレーブ成形法等により予備成形し、その後金型を用いてプレス成形する2段成形を包含する。

【0022】従来C/C材のオートクレーブ成形では、

ガス圧による加圧であるためその圧力は10Kg/cm² G程度であり、加圧力が不十分のため厚物素材では層間割れが不可避である。又金型だけで成形する場合には充填するための形状、圧縮比等の面で制約があり、大型化は困難であった。

【0023】本発明の2段成形を採用する場合オートクレーブ成形でマトリックス樹脂を半硬化（Bステージ）状態に留め、その後仕上形状に合せた金型で加圧、硬化、成形を完了させる。このため肉厚大型品も容易に成形できる。

【0024】この方法によって得られるC/C材は、組織が緻密であり、シリコン等との反応が抑えられる。一般に炭素材の組織は当初の成形の良否がそのまま最終工程に出てしまうので、特に成形時に緻密な成形品が得られクラックを防止できる2段成形の効果は一次焼成後の繰返し実施される緻密化工程でC/C材のかさ比重を容易に上げることが出来る。

【0025】C/C材の素材を従来のクロス、フェルト、ヤーンに加え、メリヤス編の炭素繊維を用いると曲面部の積層が繊維の切断を伴うことなく緻密なものが得られる。C/C材の素材を炭素繊維フィラー（クロス、フェルト、ヤーン、短繊維）と樹脂系ビーズ、黒鉛粉末又は炭素粉末の1種以上とを用いることを包含する。

【0026】樹脂系ビーズ、黒鉛粉末又は炭素粉末の1種以上を添加することにより、通常のフェノール系樹脂、ピッチ等をマトリックスとして製造したC/C材はその内部に様々なサイズのボイド（空隙）を生じてしまう。肉眼で見えるボイドは、その後含浸焼成を繰返し緻密化工程によっても、埋めきれずボイドとして残ってしまう。

【0027】このためかさ比重が上がり難く結果として強度特性、耐反応性を低下させる。樹脂系ビーズ、黒鉛粉末又は炭素粉末の1種以上を添加することにより、上記のボイドの分布・大きさを制御することが可能になり緻密な組織が得られる。

【0028】一例を粒径5～15μmの炭素粉末を炭素繊維フィラーに対し10%添加した場合を従来法のC/C材とで比較すると、平均開孔径が本発明3μmに対し従来法では9μmで開孔径が1/3に縮小できた。またそのトータルポア量は本発明品では6～8%に対し従来法のものは10～15%であった。

【0029】平均開孔径が小さくトータルポア量が小さくできるため、Si、SiO、SiO₂ との反応性が抑えられルツボの寿命延長が図れる。緻密化工程は通常、ピッチ又は樹脂を含浸し不活性雰囲気中で、焼成炭化することを2～7回繰返し行うか、装置設備が大掛りになるがHIP（Hot Isotropic Press 熱間等方性加圧）による方法がある。

【0030】HIP方式でC/C材を製造すると一次炭

化の際にマトリックスの収縮によるクラックを防止できる。その結果、熱分解収縮によるボイドは均一となり、次工程において高密度化が容易になる。

【0031】HIPは一工程で所定のかさ比重まで緻密化焼成が可能なものである。しかし大型C/C材を得るためには、そのHIP装置は巨大で設備費、メンテ費用、ランニングコストが大のためC/C材の製造には採用され難い。

【0032】本発明においてはHIP装置を使用しないで、HIP近似雰囲気を作り、緻密化するものである。すなわちその1つはピッチ又は樹脂含浸したC/C中間素材を金属ケース中にピッチ共存で封入し加圧下焼成する。このとき金属ケースは密封できる構造とし爆発を防ぐために2〜5mmφ小孔を1個以上設けるか又は安全弁を設ける。

【0033】このときの焼成最高温度は800℃以上とする必要はなく、450〜550℃で十分で脱ケース後800℃以上で再焼成する。他の方法としてはピッチ又は樹脂含浸したC/C中間素材を焼成するときC/C中間素材を囲繞してピッチを配置して、ピッチガス富化雰囲気中で焼成することにより、含浸剤の炭素化残査率の向上が出来て、含浸焼成の繰返しによる緻密化工程の短縮が出来る。

【0034】緻密化工程での焼成の最高温度は600℃以下で十分である。本発明はSi半導体単結晶引上げ用黒鉛るつぼ寿命延長策としてルツボの外表面を熱分解黒鉛で被覆して気体透過率を極端に下げてSi、SiO、SiO₂との反応を表面反応に限定させることを包含する。

【0035】その方法として2方法を提供する。その1方法は黒鉛ルツボの最終仕上げ品表面に熱分解黒鉛(PG)又は熱分解炭素(PC)をコートする方法である。PGをコートするには高真空CVD装置を用いて行うことが出来る。

【0036】この方法によるPGは通常2000〜2200℃で生成する。PGはSi、SiO、SiO₂との反応性が低く従って黒鉛ルツボの寿命が従来C/C材に比較して5〜10倍となる

【0037】次善のPCコートの方法として黒鉛ルツボの最終仕上げ品をピッチ等の炭化水素ガス雰囲気中で常圧又は減圧下熱処理すると、熱分解炭素が黒鉛ルツボ表面

に被覆できる。その後高純度化処理を行うことにより得られる。

【0038】上記の熱分解黒鉛又は熱分解炭素のコートは、開気孔径が2μ以下となるとSi、SiO、SiO₂との反応性が低下する黒鉛ルツボの傾向があることに加えて表面も表面につづく開気孔を被覆充填しているので効果的な寿命延長策である。

【0039】本発明はC/C材のマトリックス部分をSi、SiO、SiO₂との反応を抑えるために半黒鉛化性炭素にすることを包含する。C/C材の消耗は、炭素繊維でなくマトリックス部の炭素材が大きい。このマトリックス部の炭素材をSi、SiO、SiO₂との反応性が低い半黒鉛化性炭素で構成することにより黒鉛ルツボの寿命が延長できる。

【0040】マトリックス部を半黒鉛化性炭素にする方法は難黒鉛化性の樹脂又はピッチにスートを添加した含浸剤を緻密化工程で使う方法と、最終黒鉛化温度を下げて半黒鉛化することによって得られる。半黒鉛化の熱処理温度は黒鉛化性のピッチ系バインダー又は含浸剤では2400℃以下にする。難黒鉛化性の樹脂バインダー又は含浸剤では2600℃以下にする。

【0041】

【発明の効果】本発明によると、高強度のC/C材の特徴を生かし、半導体単結晶引上げ装置に好適な大型ルツボを安価に提供でき、工業上有用である。

【0042】

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の2重構造を有する黒鉛ルツボで内側をCIP材、外側をC/Cコンポジット材で構成したものである。

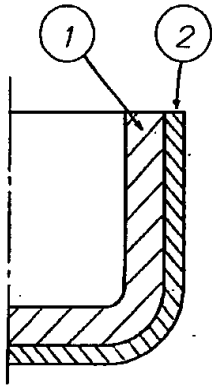
【図2】 本発明の黒鉛ルツボの外側のC/Cコンポジット材につき、円筒部と底部曲面部に分割して構成したものの一実施態様である。

【図3】 本発明の黒鉛ルツボの外側のC/Cコンポジット材につき、円筒部と底部曲面部に分割して構成したものの一実施態様である。

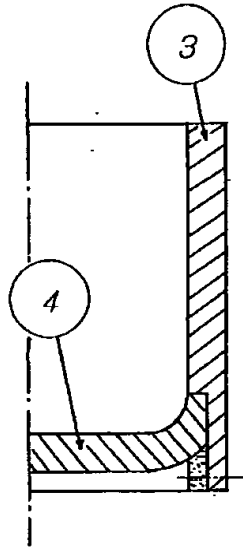
【符号の説明】

- 1 ルツボの内側のCIP材部分
- 2 ルツボの外側のC/C材部分
- 3 C/C材ルツボの円筒部
- 4 C/C材ルツボの底部曲面部

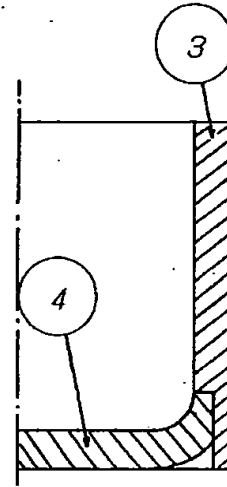
【図1】



【図2】



【図3】



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-255587

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月21日

(51) Int.Cl.⁸
C 3 0 B 15/10
B 2 1 F 3/04
C 0 4 B 35/83
C 3 0 B 29/06 5 0 2

F I
C 3 0 B 15/10
B 2 1 F 3/04 Z
C 3 0 B 29/06 5 0 2 B
C 0 4 B 35/52 E

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-61375

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月12日

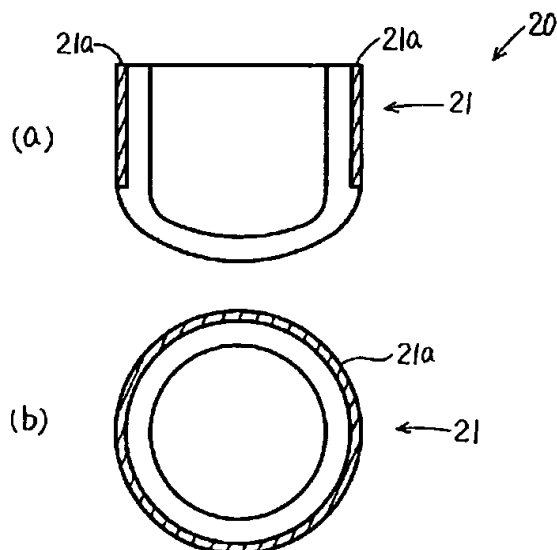
(71) 出願人 000002118
住友金属工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(72) 発明者 鹿野 正人
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
住友金属工業株式会社内
(72) 発明者 城 毅
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
住友金属工業株式会社内
(74) 代理人 弁理士 深見 久郎

(54) 【発明の名称】 単結晶引き上げ用炭素繊維強化炭素材るつぽおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 シリコン単結晶の引き上げにおいて、シリコンの溶解液を保持する石英るつぽを支持するために用いられる炭素材るつぽであって、単結晶引き上げ作業を繰返しても材料の剥離が起こりにくい炭素繊維強化炭素材からなるるつぽを提供する。

【解決手段】 全体が炭素繊維強化炭素材からなるるつぽ 20 において、直胴部 21 の外周部分 21 a を構成する炭素繊維強化炭素材には、るつぽ 20 の水平方向に対して -15° 以上 $+15^{\circ}$ 以下の角度である炭素繊維および/または炭素繊維クロスが、強化材として配置されている。一方、外周部分 21 a の内側の部分を構成する炭素繊維強化炭素材には、るつぽの水平方向に対して -45° 以下または $+45^{\circ}$ 以上の角度である炭素繊維が強化材として配置されている。るつぽ 20 は、フィラメントワインディング法を用いて製造される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 底部およびそれに一体不可分に繋がる直胴部を有する単結晶引き上げ用炭素繊維強化炭素材のつぼであって、

その全体が炭素繊維強化炭素材からなり、かつ前記直胴部の外周部分を構成する炭素繊維強化炭素材には、前記のつぼの水平方向に対して -15° 以上 $+15^{\circ}$ 以下の角度である炭素繊維および／または炭素繊維クロスが、強化材として配置されていることを特徴とする、単結晶引き上げ用炭素繊維強化炭素材のつぼ。

【請求項2】 前記直胴部の内周部分を構成する炭素繊維強化炭素材には、前記のつぼの水平方向に対して -45° 以上 $+45^{\circ}$ 以下の角度である炭素繊維および／または炭素繊維クロスが、強化材として配置されており、かつ前記直胴部の前記内周部分と前記外周部分との間を構成する炭素繊維強化炭素材には、前記のつぼの水平方向に対して -45° 以下または $+45^{\circ}$ 以上の角度である炭素繊維が強化材として配置されていることを特徴とする、請求項1に記載の単結晶引き上げ用炭素繊維強化炭素材のつぼ。

【請求項3】 底部およびそれに一体不可分に繋がる直胴部を有する単結晶引き上げ用炭素繊維強化炭素材のつぼをフィラメントワインディング法を用いて製造する方法において、

前記フィラメントワインディング法に用いるマンドレルの中心軸に垂直な方向に対して、前記直胴部を構成すべき炭素繊維が -45° 以下または $+45^{\circ}$ 以上の角度となるよう炭素繊維を前記マンドレル上に巻付けた後、前記直胴部を構成すべき炭素繊維が前記中心軸に垂直な方向に対して -15° 以上 $+15^{\circ}$ 以下の角度となるよう炭素繊維を前記マンドレル上に巻付ける工程および／または炭素繊維クロスを前記マンドレル上に貼り付ける工程を備えることを特徴とする、単結晶引き上げ用炭素繊維強化炭素材のつぼの製造方法。

【請求項4】 底部およびそれに一体不可分に繋がる直胴部を有する単結晶引き上げ用炭素繊維強化炭素材のつぼをフィラメントワインディング法を用いて製造する方法において、

前記フィラメントワインディング法に用いるマンドレルの中心軸に垂直な方向に対して、前記直胴部を構成すべき炭素繊維が -45° 以下または $+45^{\circ}$ 以上の角度となるよう炭素繊維を前記マンドレル上に巻付けた後、炭化処理を行ない、次いで、炭化された成形体の中心軸に垂直な方向に対して、前記直胴部を構成すべき炭素繊維が -15° 以上 $+15^{\circ}$ 以下の角度となるよう炭化された成形体上に炭素繊維を巻付ける工程および／または炭素繊維クロスを前記成形体上に貼り付ける工程を備えることを特徴とする、単結晶引き上げ用炭素繊維強化炭素材のつぼの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭素繊維強化炭素材からなる単結晶引き上げ用つぼおよびその製造方法に関し、特に、チョクラルスキ法により半導体材料等の単結晶を引き上げる装置において溶融材料を直接収容するつぼを支持するために用いられるつぼおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年益々需要が増加している半導体等の単結晶は、そのほとんどがチョクラルスキ法によって製造されている。この方法による単結晶引き上げ装置の一例を図1に示す。

【0003】図1に示す単結晶引き上げ装置において、チャンバ18内には、その中心部に原料融液を保持するための結晶引き上げ用つぼ10が配置される。結晶引き上げ用つぼ10は、側壁が円筒状の石英のつぼ10aと、それを取囲む側壁が円筒状の炭素材のつぼ10bから構成される。石英のつぼ10aは、炭素材のつぼ10b内に嵌合されている。結晶引き上げ用つぼ10の外側には、抵抗加熱式のヒータ12および黒鉛製の保温筒14が同心円状に配置されている。結晶引き上げ用つぼ10内には、所定重量の原料をヒータ12により溶融することによって調製される溶解液13が収容される。結晶引き上げ用つぼ10の中心軸上には、図中矢印で示す方向に所定速度で回転することのできる引き上げ棒16が設けられ、その先端には種結晶15が取付けられる。結晶引き上げ用つぼ10は、引き上げ棒16と同一の軸について同方向または逆方向に回転することのできるつぼ支持軸17により支持されている。調製された溶解液13の表面に種結晶15を接触させ、その成長に合わせて結晶を回転させかつ上方に引き上げていくことにより、単結晶11を成長させていくことができる。

【0004】上述したような装置においてシリコン等の半導体材料の単結晶を引き上げるとき、炭素材のつぼは、高温となって軟化した石英のつぼを外側から支持する。このような炭素材のつぼは、以下に述べるような種々の要因により、ダメージを受けやすい。

【0005】単結晶引き上げ作業が完了し、つぼが冷却されるとき、炭素材のつぼには主としてつぼの周方向に引張り応力が作用する。これは、炭素材が内側のつぼを構成する石英と比べてより大きな熱膨張係数を有することに起因する。この応力は、特に炭素材のつぼを破損させ、つぼの寿命を短くする。また、単結晶引き上げ後に石英のつぼの底部に残留する半導体材料、たとえばシリコンは、冷却によって固化されるときに体積が膨張する。この膨張に伴って、時につぼの底部が破損するような応力が作用する。半導体ウェハの大径化が進むにつれ、用いるつぼも大径化し、それに伴ってこれらの問題は一層顕著になってきた。

【0006】炭素材るつぼの周方向に対する引張り応力を緩和する方法として、るつぼを縦方向に分割して用いる方法がある。この方法は、引張り応力の緩和に関しては一定の効果がある。しかし、るつぼ底部に残留する材料が固化するときに作用する膨張による応力の問題は、この方法によって十分に解決されるものではなかった。

【0007】また、炭素材るつぼを分割することによって新たな問題点が生じてきている。熔融半導体材料を収容した石英るつぼは、軟化して、半導体材料の重量やるつぼの自重により外側に膨れる。その結果、石英るつぼを支持している炭素材るつぼの各部材は外側に倒れようとする。その際、分割面に局部的な応力が作用する。これは、分割面の局部的な破損およびるつぼの寿命低下の原因となる。さらに、炭素材るつぼの分割面には、熔融半導体の蒸気が附着しやすく、化合物が生成しやすい。たとえば熔融半導体がSiであれば、分割面においてSiCの化合物が生成しやすい。この化合物と炭素材との熱膨張係数は異なるため、るつぼを冷却するときにこの化合物が生成した部分は剥離しやすい。

【0008】一方、別の対策として、石英との熱膨張係数の差が少なくまた強度の高い炭素繊維を強化材として用いた炭素繊維強化炭素材によりるつぼを構成して、その寿命を延ばそうとする提案もなされている。

【0009】たとえば、特開平9-263482号公報は、るつぼ内側を炭素繊維クロス積層体または炭素繊維フェルト積層体を用いた炭素繊維強化炭素材とし、るつぼ外側をフィラメントワインディング法により形成した炭素繊維強化炭素材で構成した2層よりなる単結晶引き上げ用るつぼを開示する。同公報は、炭素繊維強化炭素材のるつぼにおいて、炭素繊維積層断面の化学反応による消耗を抑制するために、るつぼ内面や上端部に炭素繊維クロスを用いることを提案する。

【0010】また、特開平9-286689号公報は、炭素繊維強化炭素材よりなる単結晶引き上げ用るつぼにおいて、直胴部の内周部分に、るつぼの水平方向に対して -45° 以上 $+45^{\circ}$ 以下の角度を有する連続炭素繊維または炭素繊維クロスを配置し、直胴部のその他の部分に、るつぼの水平方向に対して -45° 以下または $+45^{\circ}$ 以上の角度を有する連続炭素繊維を配置することを開示する。このようにるつぼ内周部を構成する炭素繊維の方向をるつぼの水平方向に対して -45° 以上 $+45^{\circ}$ 以下の範囲とするかまたはるつぼ内周部に炭素繊維クロスを用いることにより、炭素繊維強化炭素材を生成させるための炭化工程において、るつぼ内周部における熱収縮（特に円周方向の熱収縮）を防止して、内周部の剥離の問題を解決しようとしている。

【0011】これらの炭素繊維強化炭素材を用いる従来技術は、それぞれ対象としている問題点に対して一定の効果を奏するものである一方、さらに改良の余地があった。いずれの従来技術においても、フィラメントワイン

ディング法によりるつぼ底部を形成する場合、炭素繊維はマンドレルの中心軸の方向またはそれに近い方向に巻かれる。そのようにして巻かれた炭素繊維によって強化された炭素材と、炭素繊維クロスまたはマンドレルの中心軸にはほぼ垂直な方向またはそれに近い方向で巻かれた炭素繊維を強化材とする炭素材とは、熱膨張係数が異なっている。これら従来技術のるつぼを用いて単結晶引き上げ作業を繰返していくと、このような熱膨張係数の差に起因して、上記2種類の材料の間で剥離が生じるおそれがあった。すなわち、従来技術のるつぼでは、単結晶引き上げ作業を繰返すことにより内周部と外周部との境界付近で剥離が発生するおそれがあった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、単結晶引き上げ作業を繰返しても剥離の発生が少なくより寿命の長い炭素繊維強化炭素材るつぼを提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者は、炭素繊維強化炭素材からなるるつぼにおいて、その最外周部に配置される炭素繊維の方向をるつぼの水平方向またはそれに近い方向とするか、またはるつぼの最外周部に炭素繊維クロスを配置することにより、最外周部の熱膨張係数を小さくし、その内側の層の熱膨張を最外周部によって押さえつけることにより上述したような剥離を防止できることを見出し、本発明に至った。

【0014】本発明による炭素材るつぼは、底部およびそれに一体不可分に繋がる直胴部を有する単結晶引き上げ用炭素繊維強化炭素材るつぼであって、その全体が炭素繊維強化炭素材からなり、かつ直胴部の外周部分を構成する炭素繊維強化炭素材には、るつぼの水平方向に対して -15° 以上 $+15^{\circ}$ 以下の角度である炭素繊維および/または炭素繊維クロスが強化材として配置されていることを特徴とする。

【0015】本発明による炭素材るつぼにおいて、直胴部の内周部分を構成する炭素繊維強化炭素材には、るつぼの水平方向に対して -45° 以上 $+45^{\circ}$ 以下、好ましくは -15° 以上 $+15^{\circ}$ 以下の角度である炭素繊維および/または炭素繊維クロスを強化材として配置することができる。また本発明において、直胴部の内周部分と外周部分との間を構成する炭素繊維強化炭素材には、るつぼの水平方向に対して -45° 以下または $+45^{\circ}$ 以上の角度である炭素繊維を強化材として配置することができる。

【0016】また本発明により、底部およびそれに一体不可分に繋がる直胴部を有する単結晶引き上げ用炭素繊維強化炭素材るつぼをフィラメントワインディング法を用いて製造する方法が提供される。この方法は、フィラメントワインディング法に用いるマンドレルの中心軸に垂直な方向に対して、直胴部を構成すべき炭素繊維が一

45°以下または+45°以上の角度となるよう炭素繊維をマンドレル上に巻付けた後、直胴部を構成すべき炭素繊維が上記中心軸に垂直な方向に対して-15°以上+15°以下の角度となるよう炭素繊維をマンドレル上に巻付ける工程および/または炭素繊維クロスをマンドレル上に貼り付ける工程を備えることを特徴とする。

【0017】さらに本発明により底部およびそれに一体不可分に繋がる直胴部を有する単結晶引き上げ用炭素繊維強化炭素材のつぼをフィラメントワインディング法を用いて製造する方法が提供され、この方法は、フィラメントワインディング法に用いるマンドレルの中心軸に垂直な方向に対して、直胴部を構成すべき炭素繊維が-45°以下または+45°以上の角度となるよう炭素繊維をマンドレル上に巻付けた後、炭化処理を行ない、次いで、炭化された成形体の中心軸に垂直な方向に対して、直胴部を構成すべき炭素繊維が-15°以上+15°以下の角度となるよう炭素繊維を炭化された成形体上に巻付ける工程および/または炭素繊維クロスを成形体上に貼り付ける工程を備えることを特徴とする。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明によるるつぼの各部分は、次のように定義することができる。図2を参照して、るつぼ20において、直胴部21は、るつぼ20の上端を含み、ほぼ円筒状の形状をなしている部分である。底部22は、直胴部21に一体不可分に繋がり、直胴部21の一端における開口を塞ぐものである。底部22の表面は、一般に、概ね球面状の曲面をなしているが、これに限定されることなく、他の形状を取ってもよい。るつぼ20は、一般に中心軸24について、回転対称とすることができる。本発明によるるつぼ20は、連続する材料によって直胴部21および底部22が構成される。

【0019】図3に示すように、直胴部21の外周部分21aは、るつぼの厚み方向において外側の部分を指し、一般に、るつぼの外表面(直胴部の外周面)からるつぼの厚み方向に所定の深さまで入った所定の厚みを有する部分を指す。その厚みは、たとえばるつぼの厚みの2%以上で2~10%、より好ましくは5%以上で5~10%とすることができるが、特に限定されるものではなく、るつぼのサイズ、形状、構造等に応じて適宜設定することができる。

【0020】図4に示すように、直胴部21の内周部分21bは、るつぼの厚み方向について内側の部分を指し、一般に、るつぼの内表面(直胴部の内周面)から所定の深さまで入った所定の厚みを有する部分を指す。その厚みは、たとえばるつぼの厚みの2%以上で2~10%、より好ましくは5%以上で5~10%とすることができるが、それに限定されるものではなく、るつぼのサイズ、形状、構造等に応じて適宜設定することができる。

【0021】本発明において、直胴部には、上記内周部

分とも上記外周部分とも異なる組織構造の炭素繊維強化材料を配置することができる。そのような場合、内周部分と外周部分との間に別の異なる組織構造の材料が配置され、るつぼの直胴部は3層またはそれ以上の積層構造を有するようになる。図5は、直胴部において少なくとも3つの層が設けられるるつぼの一例を示している。るつぼ20において、直胴部21は、外周部分21a、内周部分21bおよびそれらと異なる構造の中間部分21cを有する。

10 【0022】一般に、炭素繊維強化炭素材からなるるつぼを製造する方法には、主として以下の2つの方法がある。

【0023】(1) フィラメントワインディング法
通常炭素繊維フィラメントを束ねたストランドを熱硬化性樹脂、溶剤等からなる低粘度の結合材に浸漬した後、結合材の付着したストランドをるつぼ形状を有するマンドレルに巻付けて必要なるつぼ形状に成形する。その後、たとえば100~300℃程度の温度で熱硬化を行ない、得られる成形体をN₂ガス等の不活性ガス中でたとえば約1000℃の温度で炭素化させる。この炭化の後、必要に応じてフェノール樹脂、タールピッチ等を含浸させ、さらに1500℃以上の温度で加熱して炭化(黒鉛化)を行なう。以上の工程により得られたるつぼを、たとえばハロゲンガス雰囲気中で、1500~2500℃程度の温度において加熱し、高純度化処理を施し、炭素繊維強化炭素材からなるるつぼを得る。

20 【0024】(2) ハンドレイアップ法
炭素繊維クロスをるつぼ型に貼り付けて成形体を作製した後、フィラメントワインディング法と同様に熱硬化、炭素化、黒鉛化および高純度化処理を施して炭素繊維強化炭素材からなるるつぼを得る。

【0025】本発明では、フィラメントワインディング法、またはフィラメントワインディング法とハンドレイアップ法との組合せにより、必要な構造を有するるつぼを製造していく。

【0026】フィラメントワインディング法により炭素繊維が巻付けられていく様子を図6に示す。図に示すように、炭素繊維62は、るつぼの形状を有するマンドレル61上に巻付けられていく。この巻付けられた炭素繊維62に関し、マンドレルの中心軸(回転軸)64に垂直な方向(るつぼの水平方向に相当)に対する炭素繊維62の角度を θ とする。るつぼ底部を炭素繊維によって形成したい場合、角度 θ を大きくして巻付ける必要があり、その角度は90°またはその近傍にまで大きくされる。一方、角度 θ が小さいワインディングは、るつぼ直胴部を形成するのに適している。なお、ワインディングが完了した後、たとえば矢印に示す部分で切断を行ない、るつぼに相当する成形体を得ることができる。

50 【0027】本発明者は、角度 θ を小さくしてフィラメントワインディング法により形成された炭素繊維強化炭

素材、および上述したハンドレイアップ法に従って炭素繊維クロスを貼り付けて形成した炭素繊維強化炭素材の熱膨張係数は小さいものとなる一方、角度 θ が大きくなると急激にフィラメントワインディング法による炭素繊維強化炭素材の熱膨張係数は大きくなり、角度 θ が $\pm 90^\circ$ 付近になるとその熱膨張係数は $6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 程度の値になることを見出した。また本発明者は、角度 θ の値が 0° から $\pm 15^\circ$ 付近になるまではフィラメントワインディング法による炭素繊維強化炭素材の熱膨張係数はほとんど0であることを見出した。これらの知見に基づき、本発明では、るつぼの部分に応じて、炭素繊維クロスを用いたり、フィラメントワインディング法における角度 θ を適当な値に調節することにより、上述したような剥離の問題が少なく寿命の長い炭素繊維強化炭素材るつぼを提供している。

【0028】本発明ではまず、るつぼ直胴部の外周部分を形成するに際し、炭素繊維クロスをマンドレル上に貼り付けるか、またはフィラメントワインディング法において角度 θ が -15° 以上 $+15^\circ$ 以下となるよう炭素繊維をマンドレル上に巻付けている。炭素繊維クロスを貼り付ける工程と -15° 以上 $+15^\circ$ 以下の角度 θ で炭素繊維を巻付ける工程は、それぞれ一方を行なってもよいし、両方を併用してもよい。通常、フィラメントワインディング法によりるつぼ底部を形成する場合、角度 θ はより大きくなるので、これら炭素繊維クロスを貼り付ける工程および/または -15° 以上 $+15^\circ$ 以下の角度 θ で炭素繊維を巻付ける工程は、 -45° 以下または $+45^\circ$ 以上の角度 θ となるよう炭素繊維をマンドレル上に巻付ける工程の後に行なわれる。直胴部の外周部分を形成するときの炭素繊維の角度 θ を -15° 以上 $+15^\circ$ 以下の範囲に収めることによって、外周部分の熱膨張係数を小さくし、その内側にある角度 θ がより大きい部分の熱膨張を外周部分によって抑制し、上述した剥離の現象を防止できるようになる。外周部分に炭素繊維クロスをを用いることによって、同様の効果が得られる。一方、外周部分をフィラメントワインディング法によって形成し、炭素繊維の角度 θ を -15° 未満または $+15^\circ$ を超える値にすると、外周部分の熱膨張係数は大きくなり、その内側の熱膨張を抑える効果が不十分となってくる。なお、炭素繊維クロスをを用いる場合、その経糸または緯糸の方向が、マンドレルの中心軸に垂直な方向に対して -15° 以上 $+15^\circ$ 以下の範囲に入るようクロスを貼り付けることが好ましい。このような工程により、直胴部の外周部分を構成する炭素繊維強化炭素材は、るつぼの水平方向に対して -15° 以上 $+15^\circ$ 以下の角度である炭素繊維および/または炭素繊維クロスを強化材として有するようになる。本発明において、このような外周部分の厚みは、るつぼ自体の厚みの2%以上、たとえば2~10%であることが好ましく、5%以上、たとえば5~10%であることがより好ましい。

【0029】本発明において、外周部分の内側を構成する部分は、特に限定されるものではないが、通常、るつぼ底部を構成するための炭素繊維がこの内側に配置されるため、内側には角度 θ が -45° 以下または $+45^\circ$ 以上である炭素繊維が配置される。また、外周部分の内側には、角度 θ が -45° 以上 $+45^\circ$ 以下、好ましくは -15° 以上 $+15^\circ$ 以下の範囲である炭素繊維および/または炭素繊維クロスを配置してもよい。特に、角度 θ が -45° 以上 $+45^\circ$ 以下の炭素繊維および/または炭素繊維クロスは、上述したような内周部分に配置されるのが好ましい。そのような内周部分において、炭素繊維の角度 θ は -15° 以上 $+15^\circ$ 以下の範囲であることがより好ましい。なお、そのような内周部分を炭素繊維クロスを用いて形成する場合、その緯糸または経糸の方向がマンドレルの中心軸に垂直な方向に対して -45° 以上 $+45^\circ$ 以下となるようクロスを貼り付けることが好ましく、 -15° 以上 $+15^\circ$ 以下となるようクロスを貼り付けることがより好ましい。このような内周部分の厚みは、るつぼ自体の厚みの2%以上、たとえば2~10%、好ましくは5%以上たとえば5~10%とすることができる。このような内周部と上述した外周部との間に、角度 θ が -45° 以下または $+45^\circ$ 以上の炭素繊維を主に配置することができる。

【0030】本発明によるるつぼの製造工程において、炭素繊維および必要に応じて炭素繊維クロスを配置して得られる成形体を炭化処理するとき、炭素繊維クロスをを用いた部分および炭素繊維の角度 θ が -15° 以上 $+15^\circ$ 以下の部分は、熱収縮の程度が小さい一方、炭素繊維の角度 θ が -45° 以下または $+45^\circ$ 以上の部分は、熱収縮の程度が比較的大きい。これらの部分の間で熱収縮の差が顕著になると、その界面において剥離が発生するおそれがある。このような剥離は、強度や密度の低下をもたらすため好ましくない。この剥離を未然に防止するために、たとえば成形体にフェノール樹脂等を含浸させた後に炭化する工程を繰返すことができるが、このような工程は比較的高いコストを要する。これに対し、外周部分を形成する前の成形体について炭化処理を行ない、熱収縮を起こさせた後、炭素繊維クロスおよび/または角度 θ が -15° 以上 $+15^\circ$ 以下の炭素繊維をそのまわりに配置して成形体を得、次いで再度炭化処理を行えば、製造に係るコストを抑えることができる。このような工程は、炭化工程の繰返し数を減らすとともに、密度が高く、剥離の問題がより少ないるつぼをもたらすことができる。すなわち、本発明において、角度 θ が -45° 以下または $+45^\circ$ 以上となるよう炭素繊維をマンドレル上に巻付けた後、炭化処理を行ない、次いで、炭化された成形体の中心軸に垂直な方向に対して直胴部を構成すべき炭素繊維が -15° 以上 $+15^\circ$ 以下の角度となるよう炭素繊維を炭化された成形体上に巻付ける工程および/または炭素繊維クロスを炭化され

た成形体上に貼り付ける工程を行なうことで、密度の高い炭素繊維強化炭素材の組織を得ることができ、その後高密度化のために行なうべき含浸および炭化工程の繰返し数を減らすことが可能になる。

【0031】図7～図9に、本発明によるつぼの具体例を模式的に示す。図7(a)に示す炭素繊維強化炭素材のつぼ70において、直胴部71を構成する所定の厚みの外周部分71aには、炭素繊維72が、つぼの水平方向にほぼ平行に配置されている。このようなつぼを構成する材料において、炭素繊維は通常黒鉛マトリックス中に配置される。外周部分71aの内側には、つぼの水平方向に対する角度が -45° 以下または $+45^\circ$ 以上の炭素繊維を配置することができ、さらには水平方向に対する角度が -45° 以上 $+45^\circ$ 以下の炭素繊維を配置してもよいし、必要に応じて炭素繊維クロスを配置してもよい。図7(b)に示す炭素繊維強化炭素材のつぼ80において、直胴部81を構成する所定の厚みの外周部分81aには、つぼの水平方向に対して所定の角度 $\pm\theta$ ($0^\circ < \theta \leq +15^\circ$)で炭素繊維82が配置されている。外周部分81aの内側には、水平方向に対する角度が -45° 以下または $+45^\circ$ 以上の炭素繊維を配置することができ、さらには水平方向に対する角度が -45° 以上 $+45^\circ$ 以下の炭素繊維および/または炭素繊維クロスを配置してもよい。

【0032】図8(a)に示す炭素繊維強化炭素材のつぼ90において、直胴部91を構成する所定の厚みの外周部分91aには、炭素繊維クロス92が用いられている。炭素繊維クロスによる組織は通常黒鉛マトリックス中に存在する。炭素繊維クロス92において経糸または緯糸が、つぼの水平方向に対してほぼ平行に配向している。外周部分91aの内側には、水平方向に対する角度が -45° 以下または $+45^\circ$ 以上の炭素繊維を配置することができ、さらには -45° 以上 $+45^\circ$ 以下の角度の炭素繊維および/または炭素繊維クロスを必要に応じて配置することができる。図8(b)に示す炭素繊維強化炭素材のつぼ100において、直胴部101を構成する所定の厚みの外周部分101aには、炭素繊維クロス102が用いられている。炭素繊維クロス102の経糸または緯糸は、つぼの水平方向に対して所定の角度 θ (好ましくは θ は -15° 以上 $+15^\circ$ 以下)で配置されている。外周部分101aの内側には、水平方向に対する角度が -45° 以下または $+45^\circ$ 以上の炭素繊維を配置することができ、さらに必要に応じて角度が -45° 以上 $+45^\circ$ 以下の炭素繊維および/または炭素繊維クロスを配置することができる。

【0033】図9に示す炭素繊維強化炭素材のつぼ110は、3層構造を有している。直胴部111を構成する所定の厚みの外周部分111aには、炭素繊維112aが、つぼの水平方向にほぼ平行に配置されている。一方、所定の厚みの内周部分111bにも、つぼの水平方向

とほぼ平行に炭素繊維112bが配置されている。外周部分111aと内周部分111bの間には、中間部分111cが存在し、そこにおいて炭素繊維112cは、つぼの水平方向に対して -45° 以下または $+45^\circ$ 以上で配置されている。なおこの中間部分111cにおいて、水平方向に対する炭素繊維の角度は、通常、一定とせずに所定の範囲内で変化させることができる。

【0034】本発明に用いられる炭素繊維の種類は、特に制限されるものではなく、PAN系、レーヨン系、ピッチ系のいずれの炭素繊維も用いることができる。フィラメントワインディング法で用いることのできる強度を考慮すれば、PAN系炭素繊維がより好ましい。炭素繊維の直径も特に限定されるものではないが、フィラメントワインディング時の繊維切れを防止することを考慮すれば、 $2\mu\text{m}$ 以上のものが好ましい。用いられる炭素繊維ストランドのフィラメント数は、フィラメントワインディング時の繊維切れを防止する観点から、1000本/ストランド以上が好ましい。フィラメント数は、たとえば1000～20000本/ストランドとすることができる。

【0035】本発明に用いられる結合材には、特に限定されることなく、フェノール樹脂、フラン樹脂等を含む熱硬化性樹脂、コールドタルピッチ等の有機バインダを用いることができる。

【0036】本発明で用いる炭素繊維クロスも、特に制限されるものではないが、種々の織り方により作製された2-DクロスやUDクロスを用いることができる。特に、連続炭素繊維を直交交差織にした平織2-Dクロスが異方性が少ないため好ましい。クロスを構成する炭素繊維の種類は、特に限定されることなく、PAN系、レーヨン系、ピッチ系のいずれもを用いることができる。強度の観点からは、PAN系炭素繊維からなるクロスがより好ましく用いられる。使用する炭素繊維クロスの厚みは、たとえば0.1mm～1mmとすることができる。炭素繊維クロスは、クロスに結合材を付着させて所定の場所におくことにより、容易に貼り付けることができる。以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に制限されるものではない。

【0037】

【実施例】[原料]フィラメントワインディング法のための炭素繊維として、PAN系高強度連続炭素繊維のストランド(フィラメント数6000本/ストランド)を用いた。

【0038】炭素繊維クロスとして、PAN系高強度連続炭素繊維を平織にした市販のものを用いた。

【0039】結合材として、市販の高純度フェノール樹脂を溶剤に溶かしたものを用いた。

[一般工程]炭素繊維ストランドをフィラメントワインディング装置内の浸漬槽に導入し、フェノール樹脂をス

トランドに付着させた。るつぼ形状に対応したマンドレルに、フェノール樹脂を付着させたストランドをワインディングして所定の形状に成形した。また必要に応じて炭素繊維クロスを貼り付けて成形を行なった。炭素繊維の角度 θ 、炭素繊維クロスの貼り付けの有無、および条件の異なる層のそれぞれの厚みについては以下に詳細に示す。得られた成形体を大気中で200℃において保持し、フェノール樹脂を熱硬化させた。次いで、N₂ガス雰囲気中で1000℃において保持し炭化処理を行なった。炭化処理した成形体をフェノール樹脂に浸漬し、フェノール樹脂を含浸させた後、大気中200℃で硬化させ、N₂ガス雰囲気中で1000℃に保持して再炭化処理を行なった。このフェノール樹脂の含浸および再炭化処理の工程を繰返した。繰返し数は、以下の表に示す含浸回数として示される。最後の含浸工程の後、N₂ガス雰囲気中で2000℃において保持し、黒鉛化処理を行なった。なお、以下に示す実施例1～5ならびに比較例1および2では、以上のような工程により樹脂の含浸および炭化処理を繰返した。一方、実施例6では、最初、内層部までを成形した後、上記1回目の含浸および炭化処理を行ない、次いで外層部分をさらにフィラメントワインディング法により成形し、熱硬化、炭化処理を行なった後、再度、樹脂の含浸および炭化処理の工程を繰返した。最後の炭化処理（黒鉛化）の後、2000℃で高純度化処理を行なった。以上の一般工程により単結晶引き上げ用炭素材るつぼの素材を作製した。次いで、得られたるつぼ素材に機械加工を施して、単結晶引き上げ用炭素材るつぼ製品を得、以下に示す耐久試験に供した。以下に示す実施例および比較例のいずれについても、るつぼ内層部分の炭化密度は1.5 g/ccであった。

【0040】[耐久試験]図1に示す単結晶引き上げ装置を用いた。上記工程によって得られた炭素材るつぼの中に石英るつぼを嵌め込み、単結晶用原料としての金属シリコンを石英るつぼ内で溶融した。このとき、溶融面の高さが石英るつぼの高さのほぼ1/3となるよう、原料の量を予め調整した。金属シリコンを溶融した後、3時間保持して冷却する過程を5回繰返した。また、シリコンの溶融温度は、溶融液面でシリコンの融点より約50℃高い1470℃とし、加熱・冷却の効果が加速的に現れるようにした。冷却後、炭素材るつぼを取外し、その損傷状況を調査した。

【0041】[実施例1]上記一般工程において、最内層部分は、直胴部の厚みが2mmとなるようほぼ±0°の角度 θ で炭素繊維をワインディングすることにより形成し、次いで内層部分は、直胴部の厚みが5mmとなるよう+70°以上および-70°以下の角度 θ で炭素繊維をワインディングすることにより形成し、さらに外層部分（外周部分）は、直胴部の厚みが1mmとなるようほぼ±0°の角度 θ で炭素繊維を巻付けることにより形成した。フェノール樹脂の含浸回数は4回であった。

【0042】[実施例2]直胴部の厚みが5.6mmとなるよう内層部分を形成し、直胴部の厚みが0.4mmとなるよう外層部分を形成した以外は、実施例1と同様にしてワインディングを行なった。

【0043】[実施例3]外層部分の形成において、炭素繊維の角度 θ を±15°とした以外は、実施例1と同様の方法によりるつぼを作製した。

【0044】[実施例4]最内層部分は、直胴部の厚みが2mmとなるようほぼ±0°の角度で炭素繊維を巻付けることにより形成した。次いで内層部分は、直胴部の厚みが5.2mmとなるよう+70°以上および-70°以下の角度 θ で炭素繊維を巻付けることにより形成した。外層部分は、平織の炭素繊維クロスを厚さ0.8mm貼り付けることにより形成した。フェノール樹脂の含浸回数は4回であった。

【0045】[実施例5]平織の炭素繊維クロスを厚さ0.4mm貼り付け、さらにその外側に直胴部の厚みが0.4mmとなるようほぼ±0°の角度 θ で炭素繊維を巻付けることにより、外層部分を形成した以外は、実施例4と同様にしてるつぼを作製した。

【0046】[実施例6]実施例1と同様に最内層部分および内層部分を形成し、フェノール樹脂を熱硬化させた後、1回目の炭化処理を行なった。次いで、直胴部の厚みが1mmとなるようほぼ±0°の θ で炭素繊維を巻付けて、外層部分を形成し、熱硬化、炭化処理を行なった後、フェノール樹脂の含浸から再炭化までの工程を繰返した。フェノール樹脂の含浸回数は3回であった。

【0047】[比較例1]直胴部の厚みが2mmとなるようほぼ±0°の角度 θ で炭素繊維を巻付けることにより最内層部分を形成し、次いで直胴部の厚みが6mmとなるよう+70°以上および-70°以下の角度 θ で炭素繊維を巻付けてるつぼの成形を行なった。次いで熱硬化、炭化処理を行なった後、フェノール樹脂の含浸および炭化処理を行ない、炭素材るつぼを作製した。フェノール樹脂の含浸回数は6回であった。

【0048】[比較例2]直胴部の厚みが2mmとなるようほぼ±0°の角度 θ で炭素繊維を巻付けることにより最内層部分を形成し、次いで、直胴部の厚みが5.6mmとなるよう+70°以上および-70°以下の角度 θ で炭素繊維を巻付けることにより内層部分を形成した。次いで、直胴部の厚みが0.4mmとなるよう±50°の角度 θ で炭素繊維を巻付けて外層部分を形成した。熱硬化、炭化処理を行なった後、フェノール樹脂の含浸および炭化処理を繰返してるつぼを作製した。フェノール樹脂の含浸回数は4回であった。

【0049】上記実施例および比較例で得られたるつぼの形状を図10に模式的に示す。るつぼの内径dは約309mmであり、高さhは約220mmであった。るつぼにおいて直胴部の厚みは約10mmであり、底部の厚みは約8～約15mmであった。

【0050】表1に、各実施例および比較例の成形条件および得られたるつぼの耐久試験の結果を示す。表に示すように、実施例1〜5では、最も剥離が発生しやすい初回の炭化処理後、内層部分に軽微な剥離が発生していたが、耐久試験後は欠陥もなく良好な状態であった。また実施例6では、炭化処理時にも剥離の発生がなく、耐久試験後も良好な状態であり、最も好ましかった。一方、比較例では、いずれについても耐久試験後に剥離が*

*発生していた。この結果から、本発明に従って外周部分にるつぼ水平方向に対する角度が -15° 以上 $+15^{\circ}$ 以下である炭素繊維および/または炭素繊維クロスを配置することにより、剥離の発生を効果的に抑制できることがわかる。

【0051】

【表1】

		最内層	内層	外層	含浸回数	初回炭化時の状況	耐久試験後の状況
実施例1	角度 厚さ	±0 2	>+70,<-70 5	±0 1	4	内層微細剥離なし	内外層共剥離なし
実施例2	角度 厚さ	±0 2	>+70,<-70 5.6	±0 0.4	4	内層微細剥離なし	内外層共剥離なし
実施例3	角度 厚さ	±0 2	>+70,<-70 5	±15 1	4	内層微細剥離なし	内外層共剥離なし
実施例4	クロス 角度 厚さ	±0 2	>+70,<-70 5.2	平織0.8	4	内層微細剥離なし	内外層共剥離なし
実施例5	クロス 角度 厚さ	±0 2	>+70,<-70 5.2	平織0.4 ±0 0.4	4	内層微細剥離なし	内外層共剥離なし
実施例6	角度 厚さ	±0 2	>+70,<-70 5	±0 1	3	内層微細剥離なし	内外層共剥離なし
比較例1	角度 厚さ	±0 2	>+70,<-70 6	なし 0	6	内層微細剥離	内外層に剥離発生
比較例2	角度 厚さ	±0 2	>+70,<-70 6	±50 0	4	内層微細剥離	内外層に剥離発生

(角度：度、厚さ：mm)

【0052】

【発明の効果】本発明によれば、単結晶引き上げ作業を繰返しても剥離の発生が少ない炭素繊維強化炭素材るつぼを提供することができる。このようなるつぼは、従来のるつぼよりも耐久性に優れ、より長い寿命を有するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】単結晶引き上げ装置の一例を示す模式図である。

【図2】本発明によるるつぼの各部分を説明するための模式図である。

【図3】るつぼの外周部分を説明するための模式図である。

【図4】るつぼの内周部分を説明するための模式図である。

【図5】るつぼの外周部分、内周部分およびその間の中間部分を説明するための模式図である。

【図6】フィラメントワインディング法により炭素繊維がマンドレルに巻付けられる状態を説明するための概略※

30※斜視図である。

【図7】本発明による炭素材るつぼの一例を示す模式図である。

【図8】本発明による炭素材るつぼのもう1つの例を示す模式図である。

【図9】本発明によるさらなる炭素材るつぼを示す模式図である。

【図10】実施例において作製されたるるつぼの概略形状を示す概略断面図である。

【符号の説明】

40 10a 石英るつぼ

10b 炭素材るつぼ

21、71、81、91、101、111 直胴部

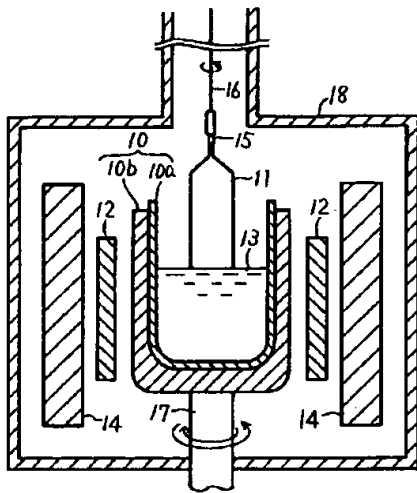
22 底部

21a、71a、81a、91a、101a、111a 外周部分

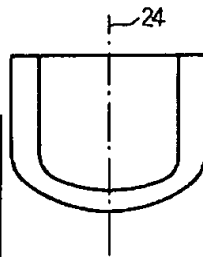
72、82、112a、112b、112c 炭素繊維

92、102 炭素繊維クロス

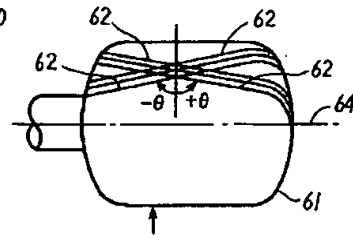
【図1】



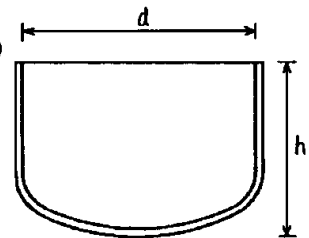
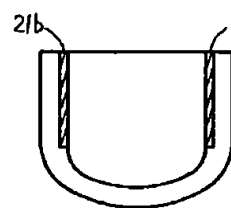
【図2】



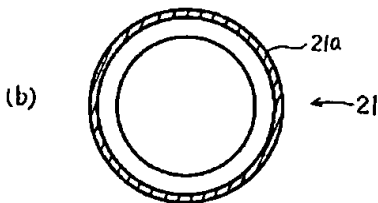
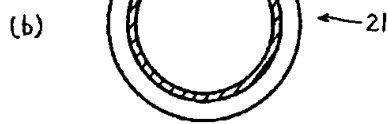
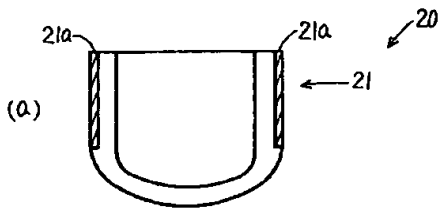
【図6】



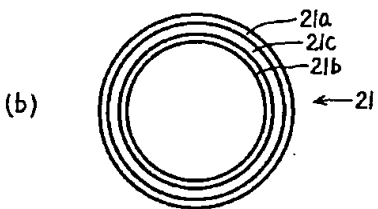
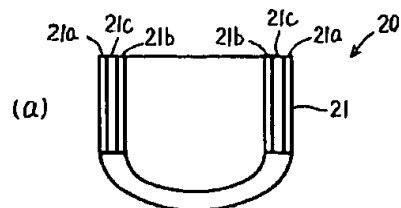
【図4】



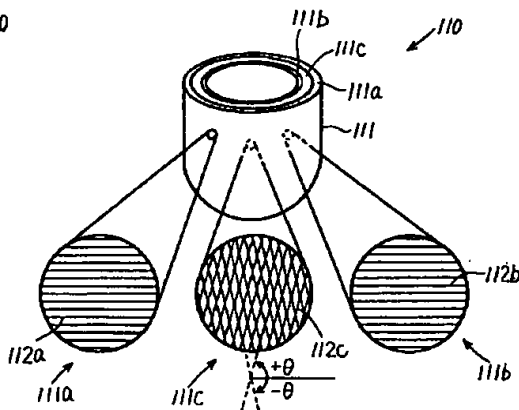
【図3】



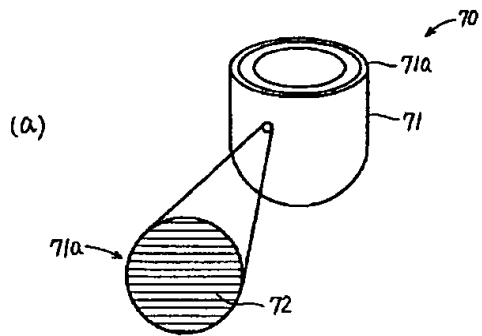
【図5】



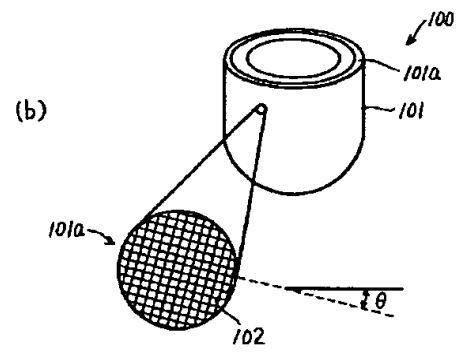
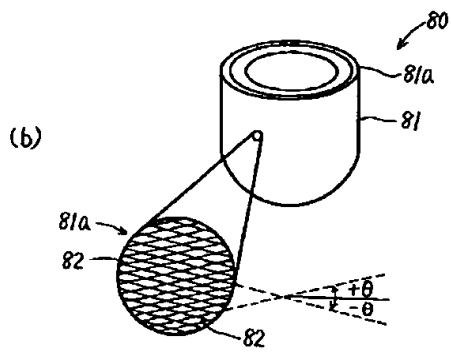
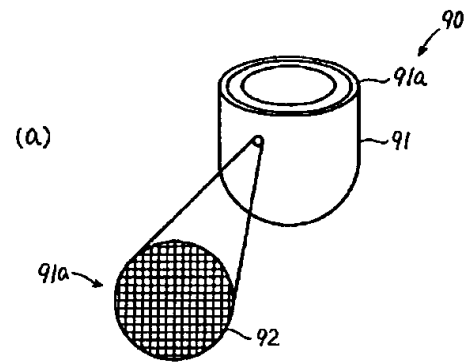
【図9】



【図7】



【図8】





US 20020185061A1

(19) **United States**(12) **Patent Application Publication** (10) **Pub. No.: US 2002/0185061 A1****Yamaji et al.**(43) **Pub. Date: Dec. 12, 2002**

(54) **CRUCIBLE MADE OF CARBON FIBER-REINFORCED CARBON COMPOSITE MATERIAL FOR SINGLE CRYSTAL PULLING APPARATUS**

(52) **U.S. Cl.** 117/213

(75) **Inventors:** Masatoshi Yamaji, Mitoyo-gun (JP); Hisanori Nishi, Mitoyo-gun (JP); Yuji Tomita, Mitoyo-gun (JP); Shingo Bito, Mitoyo-gun (JP); Toshiyuki Miyatani, Mitoyo-gun (JP)

Correspondence Address:

OBLON SPIVAK MCCLELLAND MAIER & NEUSTADT PC
FOURTH FLOOR
1755 JEFFERSON DAVIS HIGHWAY
ARLINGTON, VA 22202 (US)

(73) **Assignee:** Toyo Tanso Co., Ltd., Osaka-shi (JP)(21) **Appl. No.:** 10/136,531(22) **Filed:** May 2, 2002(30) **Foreign Application Priority Data**

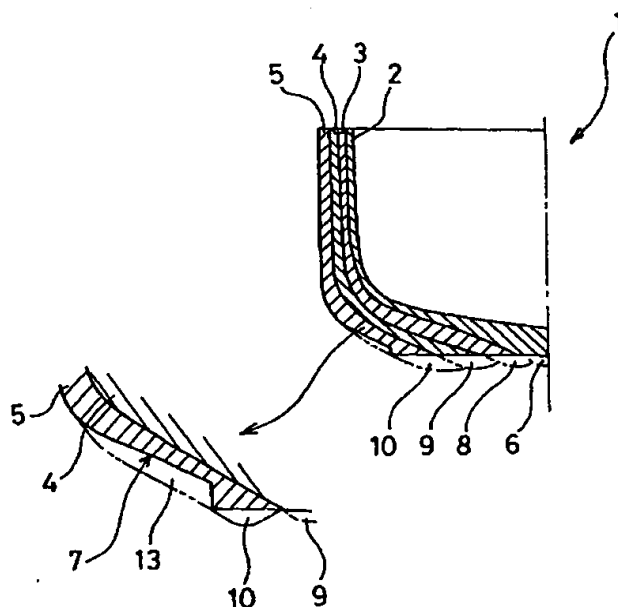
May 2, 2001 (JP) 2001-134762

Publication Classification

(51) **Int. Cl.⁷** C30B 15/00; C30B 21/06;
 C30B 27/02; C30B 28/10;
 C30B 30/04

(57) **ABSTRACT**

A crucible 1 made of a C/C composite material for use in single crystal pulling, the crucible 1 having a lateral cylindrical portion 11 and a bottom portion 12 integrally formed as multiple layers wound by a filament winding method, in which the first layer 2 as the innermost crucible layer, among the multiple layers, is wound such that carbon fibers form tracks passing the polar point O at the bottom 12, the second layer 3 wound on the outer surface of the first layer 2 is wound along tracks to form a first outer circular bottom 8 that extends outwardly from about a middle part of a raised portion 6 where the carbon fibers of the first layer 2 are localized to the polar point O, and the third layer 4 and the succeeding layers wound on the outer surface of the second layer 3 are wound respectively along tracks to form outer circular bottoms that extend stepwise outwardly from about the middle parts of the outer surfaces of layers situated inside the respective layers, and the top for the raised portion of the first layer and the top for each of the outer circular bottoms at the bottom of the carbon fibers wound around as the multiple layers are at a substantially identical height, detachment and deformation of carbon fibers during use being suppressed by reducing the machining for the bottom of the crucible after molding.



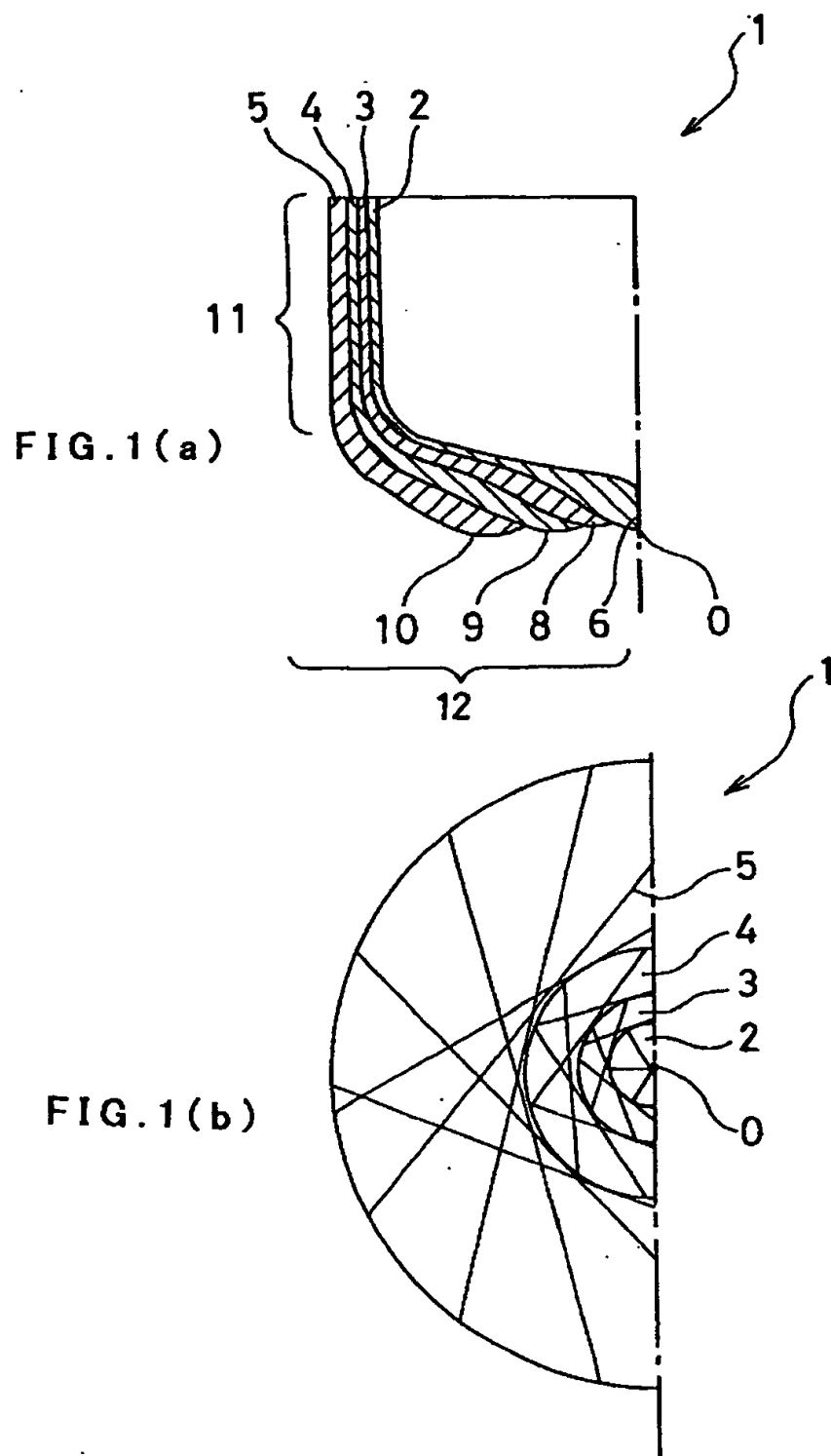


FIG. 2(a)

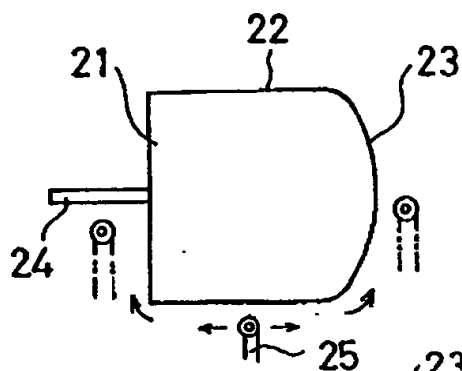


FIG. 2(b)

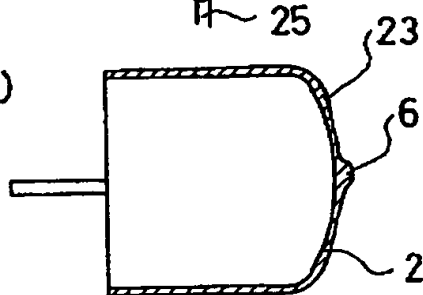


FIG. 2(d)

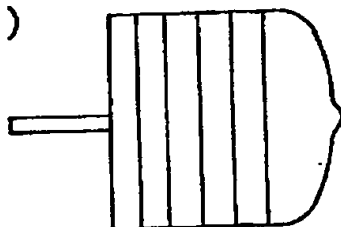


FIG. 2(e)

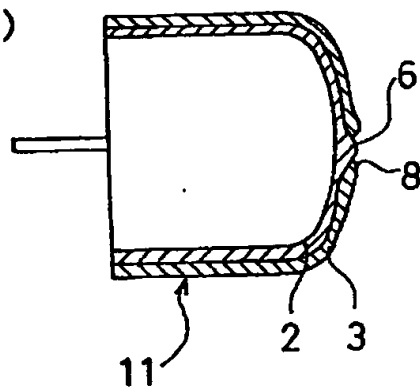


FIG. 2(c)

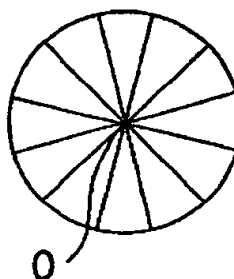


FIG. 2(f)

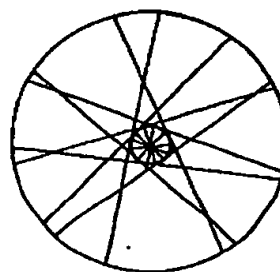


FIG. 3

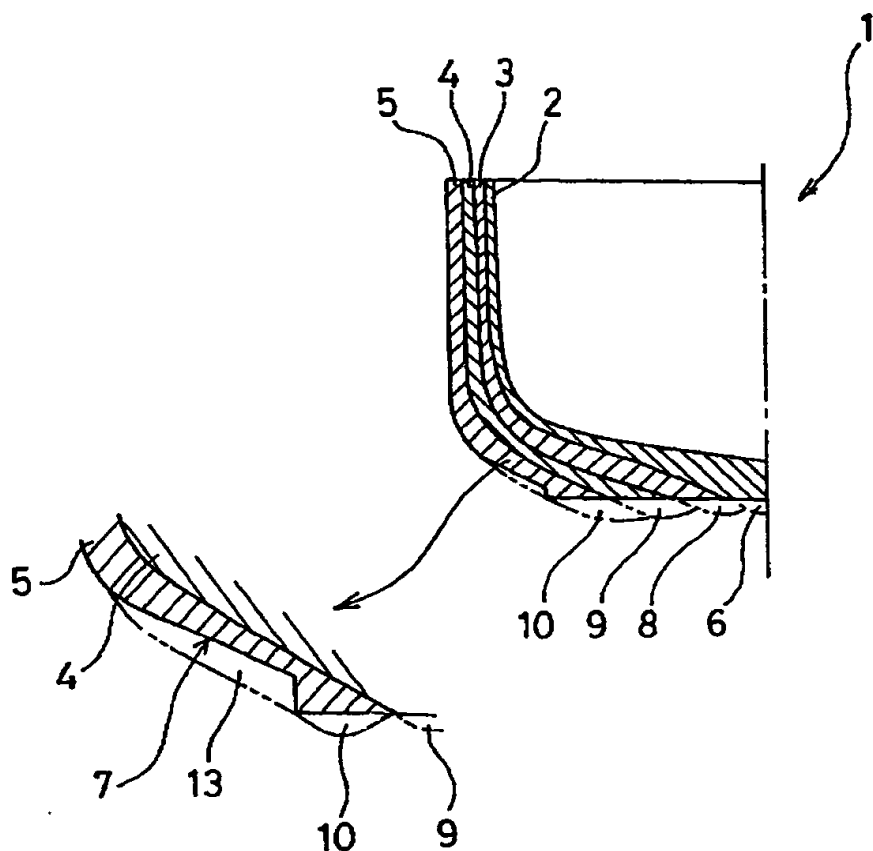


FIG. 4

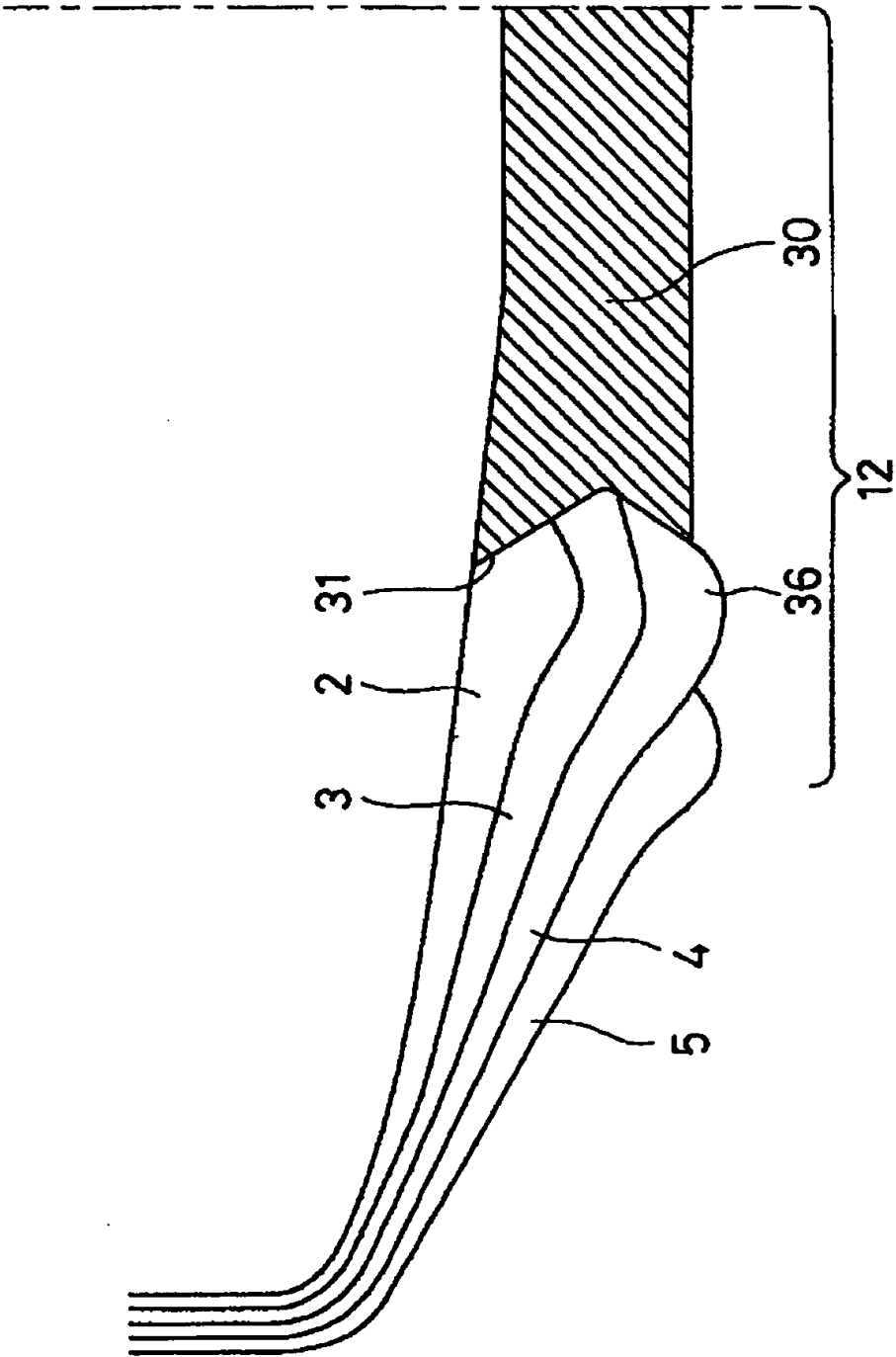


FIG. 5

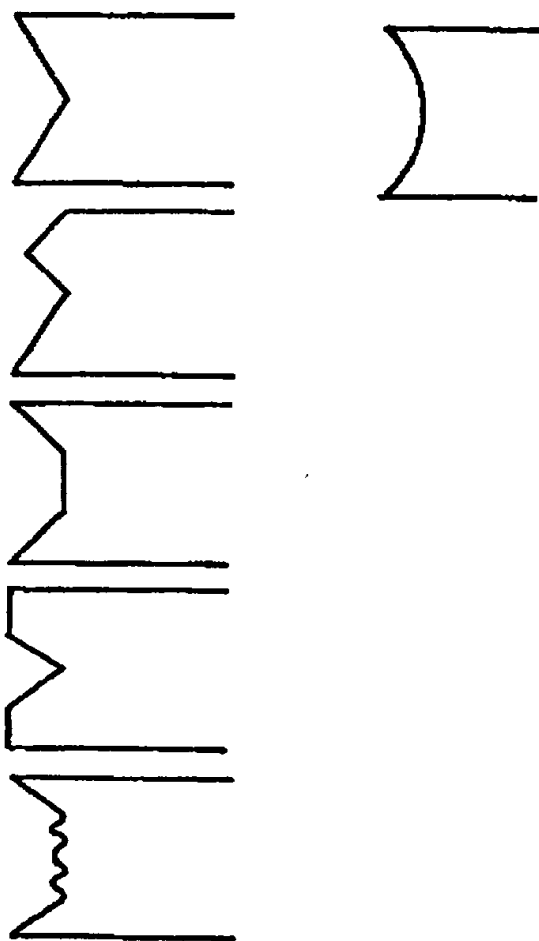


FIG. 6

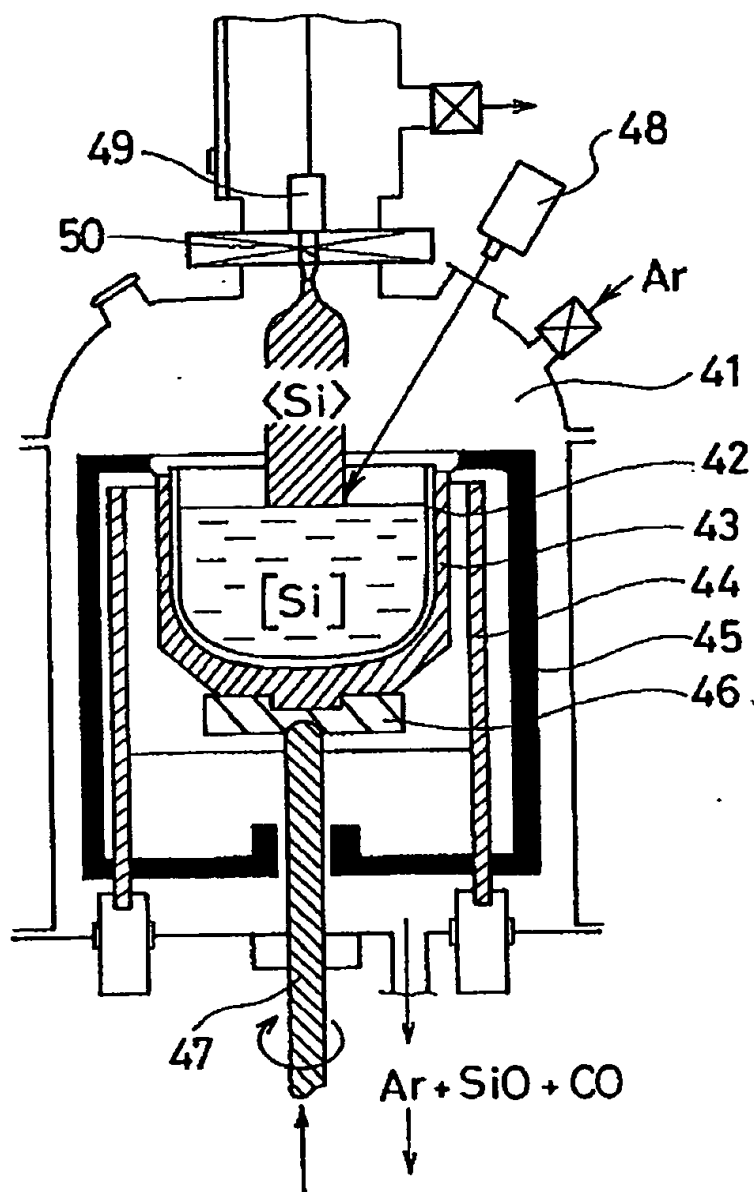
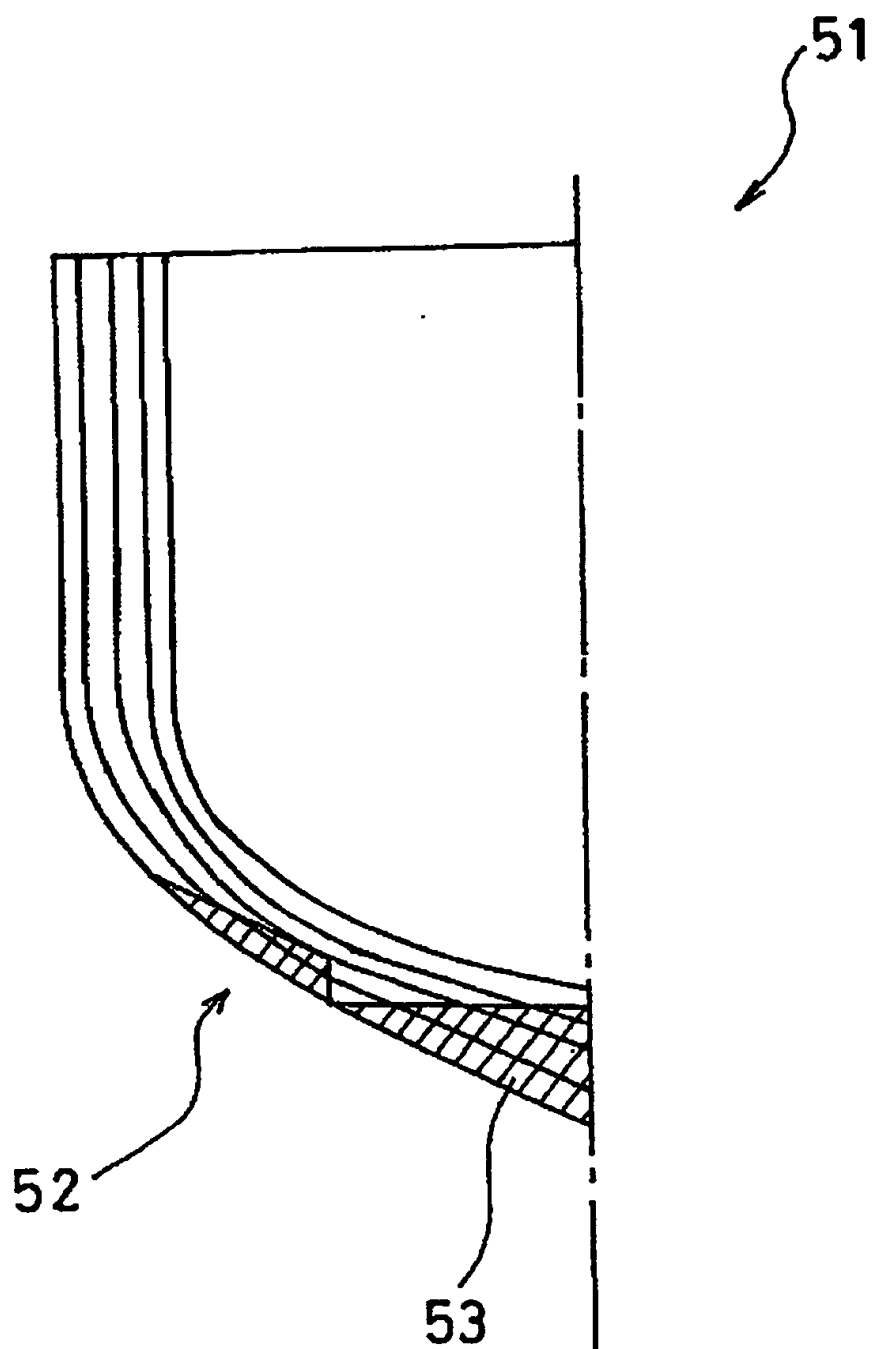


FIG. 7.



CRUCIBLE MADE OF CARBON FIBER-REINFORCED CARBON COMPOSITE MATERIAL FOR SINGLE CRYSTAL PULLING APPARATUS

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0001] 1. Field of the Invention

[0002] This invention concerns a crucible made of carbon fiber-reinforced carbon composite material for use in pulling silicon single crystals apparatus by a Czochralski method (hereinafter referred to as a CZ method).

[0003] 2. Related Art

[0004] In the CZ method, silicon single crystals are formed by pulling up molten silicon in crucibles. For the crucibles, those made of quartz having characteristics of high melting point, high temperature stability and less reactivity with molten silicon have been used. FIG. 6 shows a schematic view of a CZ silicon single crystal pulling apparatus. The outline for the CZ method is to be explained with reference to the drawing.

[0005] In FIG. 6, a quartz crucible 42 filled with polycrystalline silicon is placed at the inside of a crucible 43 in a chamber 41. The crucible 43 is placed on a susceptor 46 and pivoted on a pedestal 47, and situated centrally of the chamber 41. Further, a heater 44 and a temperature keeping cylinder 45 are disposed so as to surround the outer periphery of the crucible 43 to melt the polycrystalline silicon in the quartz crucible 42 by heating. The temperature for the polycrystalline silicon is directly measured by a pyrometer 48, by which temperature is controlled. Then, a seed crystal 50 attached to a seed chuck 49 is immersed in the molten polycrystalline silicon in the quartz crucible 42, and pulled up under rotation in the direction identical with or opposite to that of the crucible 43 to grow silicon single crystals.

[0006] For the production of silicon single crystals by the CZ method, a quartz crucible for melting silicon in the inside and a crucible made of graphite for containing and supporting the quartz crucible from the outside are used. In recent years, since the diameter of the single crystals to be manufactured is increased, the size of the pulling apparatus used in the CZ method is also increased. Correspondingly, the size of the graphite crucible is enlarged and the weight thereof is increased making it difficult for handling. Further, it has also resulted in a problem that the effective processing size in the pulling apparatus is decreased.

[0007] Carbon fiber-reinforced carbon composite material (hereinafter referred to as a C/C composite material) is light in weight compared with the graphite material and has excellent characteristics in various kinds of mechanical strengths. Accordingly, the processing chamber of the apparatus can be used effectively. Further, owing to the reduced weight, handlability such as installation to the apparatus is also excellent. In view of the above, the material of furnace components including the crucible used for the single crystal pulling apparatus of a large diameter by the CZ method have now been shifted from graphite to the C/C composite material. The method of manufacturing a crucible made of the C/C composite material mainly includes the following two methods.

[0008] One of them is a method referred to as a filament winding method. In this method, after immersing a carbon

fiber bundle formed by bundling carbon fibers into a binder of low viscosity comprising, for example, a thermosetting resin and a solvent and then winding the carbon fiber bundle deposited with the binder around a mandrel having the shape conforming a crucible thereby forming the same into a required crucible shape. Then, heat setting is conducted, for example, at a temperature of about 100 to 300° C. and the resultant shaped product is carbonized in an inert gas such as N₂ gas at a temperature, for example, of about 1000° C. After the carbonization, a phenol resin, tar pitch or the like is impregnated optionally and then heating is applied at a temperature of 1500° C. or higher to conduct carbonization (graphitization). The crucible obtained by steps described above is heated, for example, in a halogen gas atmosphere at a temperature of about 1500 to 2500° C. to apply a high purity treatment and obtain a crucible comprising a C/C composite material.

[0009] The other is method referred to as a hand layup method. In this method, carbon fiber cloths are appended to the mold of a crucible to manufacture a molded product and then applied with thermosetting, carbonization, graphitization and high pure treatments to obtain a crucible made of a C/C composite material.

[0010] Generally, the C/C composite material is manufactured by combining the filament winding method and the hand layup method.

[0011] By the way, when the crucible 43 is actually used, it is necessary that the bottom thereof is flattened such that it can be placed stably on the susceptor 46 (refer to FIG. 6). For this purpose, as shown in FIG. 7, the bottom 52 of a crucible 51 has been flattened by cutting off a hatched portion 53 in FIG. 7 by machining. In this case, carbon fibers at the crucible bottom 52 are cut. Accordingly, this causes deformation of the crucible bottom 52 by the plastic deformation or the like of the C/C composite material per se or detachment of the carbon fibers. Then, when the crucible bottom 52 is deformed, gaps are formed to the C/C composite material crucible 51 themselves and between the C/C composite material crucible 51 and the susceptor 46 (refer to FIG. 6). SiO gases intrude into the gaps upon pulling operation and react with the crucible to form SiC, thereby resulting in a problem of consuming the crucible. Further, the carbon fibers at the cut portion 53 occasionally suffer from defoliation by the stresses upon deformation.

[0012] This invention has been accomplished for overcoming the foregoing problems and intends to provide a crucible made of a C/C composite material for use in single crystal pulling apparatus that can decrease the amount of machining as less as possible for the bottom of the crucible after forming the crucible by the filament winding method or the like used for single crystal pulling apparatus and suppress detachment or deformation of carbon fibers during use.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0013] For overcoming the foregoing problems, this invention provides a crucible made of a C/C composite material for use in single crystal pulling, the crucible having a lateral cylindrical portion and a bottom portion integrally formed as multiple layers wound by a filament winding method, in which the first layer as the innermost crucible layer, among the multiple layers, is wound such that carbon fibers form tracks passing the polar point at the bottom, the

second layer wound on the outer surface of the first layer is wound along a track to form a first outer circular bottom that extends outwardly from about a middle part of a raised portion where the carbon fibers of the first layer are localized to the polar point, and the third and the succeeding layers wound on the outer surface of the second layer are wound respectively along tracks to form outer circular bottoms that extend stepwise outwardly from about the middle parts of the outer surfaces of layers situated inside the respective layers, and the top for the raised portion of the first layer and the top for each of the outer circular bottoms at the bottom of the carbon fibers wound around as the multiple layers are at a substantially identical height. Further, the top may be flattened by machining.

[0014] According to the crucible made of a C/C composite material of this invention, the bottom of the crucible forms a bottom of a substantially identical height after molding by a filament winding method, which can be placed stably on a susceptor. Further, a flat surface can be formed by machining a portion of the tops for the protrusions on a corrugating surface formed slightly at the bottom to a required minimum extent. Further, when the amount of cutting by machining is restricted to 40% or less, preferably, 30% or less for the thickness of the bottom (thickness for the top of the raised portion of the first layer), the mechanical strength at the bottom is not lowered, detachment or defoliation of the carbon fibers during use is decreased and the deformation of the crucible per se made of the C/C composite material can also be suppressed. This can suppress conversion of the crucible into SiC upon pulling single crystals.

[0015] Further, this invention also provides a crucible made of a C/C composite material for single crystal pulling use, the crucible having a lateral cylindrical portion and a bottom portion formed integrally as multiple layers wound by a filament winding method, in which a substantially disk-shaped or a circular cylindrical bottom central member comprising a carbonaceous material is disposed at a central portion of the bottom, the first layer of the carbon fibers as the innermost crucible layer or plural layers including the second layer and the succeeding layers, among the multiple layers, are wound so as to cover the lateral periphery of the bottom central member along the circumferential surface thereof up to the height substantially identical with the bottom of central member, the respective layers after the layer of the carbon fibers wound up to the height substantially identical with the bottom of the bottom central member are wound along tracks to form outer circular bottoms that extend stepwise outwardly from the layers situated inside of the respective layers, and the tops for the central bottom member and for each of the outer circular bottoms at the bottom of the carbon fibers wound around as the multiple layers are at a substantially identical height.

[0016] As described above, since the bottom central member comprising the carbonaceous material is disposed at the center of the bottom, the stability of the bottom can be improved further. Further, an opening can be formed to the bottom central portion without cutting the crucible-forming carbon fibers.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0017] FIG. 1 is a view showing a lateral cross sectional view and a bottom view for one example of an embodiment of a crucible made of a C/C composite material according to this invention;

[0018] FIG. 2 is a view for explaining a method of manufacturing a crucible made of a C/C composite material of one embodiment according to this invention;

[0019] FIG. 3 is a lateral cross sectional view and a fragmentary enlarged view after machining for one example of an embodiment of a crucible made of a C/C composite material according to this invention;

[0020] FIG. 4 is a lateral cross sectional view and a bottom view for another example of an embodiment of a crucible made of a C/C composite material according to this invention;

[0021] FIG. 5 is a view showing examples of forms for bottom central members used in one embodiment of a crucible made of a C/C composite material according to this invention;

[0022] FIG. 6 is a view for explaining a CZ method; and

[0023] FIG. 7 is a view for explaining the shape of a bottom of an existent crucible made of a C/C composite material.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[0024] An embodiment of a crucible made of a C/C composite material according to this invention is to be described with reference to the drawings.

[0025] FIG. 1 shows a crucible 1 made of a C/C composite material according to this embodiment in which (a) is a side cross sectional view and (b) is a bottom view. As shown in FIG. 1, the crucible 1 made of the C/C composite material according to this embodiment has a multi-layered structure in which carbon fiber bundles formed by bundling carbon fibers are wound into four layers comprising a first layer 2 as the innermost layer, a second layer 3 formed on the outer surface thereof a third layer 4 formed on the outer surface of the second layer 3, and a fourth layer 5 formed on the outer surface of the third layer 4.

[0026] As shown in FIG. 1, the carbon fiber bundles forming the first layer 2 are wound so as to form tracks passing the polar point O at the bottom of the crucible 1 made of the C/C composite material. Accordingly, the carbon fiber bundles overlap at the polar point O to form a part of a raised portion 6.

[0027] In the second layer 3, each of the carbon fiber bundles is wound while finely controlling the winding angle on the middle part of the raised portion 6 at the polar point O of the first layer 2 so as to be along a circle-forming track, that is, tangential lines of a circle or in the direction parallel therewith. Accordingly, a first outer circular bottom 8 slightly raised by the overlap of each of the carbon fiber bundles is formed at a portion in contact with the first layer 2 so as to extend outwardly from the middle part of the raised portion 6 at the polar point O. Further, the top of the raised portion of the first outer circular bottom 8 and the top part of the raised portion 6 at the polar point O can be made substantially identical with each other by winding while finely controlling the winding angle as described above.

[0028] The third layer 4 is formed by winding each of the carbon fiber bundles while finely controlling the winding angle so as to be along circle-forming track at a middle part

of the raised portion of the first outer circular bottom 8 that is formed by the second layer 3 on the bottom 12 of the crucible 1 made of the C/C composite material, and a second outer circular bottom 9 is formed so as to extend outwardly from the middle part of the raised portion of the first outer circular part 8. Since the carbon fiber bundles are wound around while finely controlling the winding angle also at the top for the raised portion of the second outer circular bottom 9, it is substantially identical at the height with the top for the raised portion 6 at the polar point O and the top for the raised portion of the first outer circular bottom 8.

[0029] The fourth layer 5 is wound so as to be along a circle-forming track at a middle part of the raised portion 9 of the second outer circular bottom 9 that is formed by the third layer 4 on the bottom 12 of the crucible 1 made of the C/C composite material. In this case, it is formed by winding each of the carbon fiber bundles while finely controlling the winding angle and the third outer circular bottom 10 is formed so as to extend outwardly from the middle part of the raised portion of the second outer circular bottom 9. Since the carbon fiber bundles are wound around while finely controlling the winding angle also for the top of the raised portion of the third outer circular bottom 10, it is substantially identical with the height for the top part of the raised portion 6 at the polar point O, the top for the raised portion of the first outer circular bottom 8 is substantially identical with the top for the raised portion of the second outer circular bottom 9.

[0030] As described above, the carbon fiber bundles forming each of the layers are wound along tracks spaced stepwise each at a substantially equal distance circularly from the polar point O of the crucible bottom 12 while finely controlling the winding angle respectively. Accordingly, the heights of the tops for the raised portion 6 and for each of the outer circular bottoms 8, 9 and 10 formed by the respective layers being overlapped to each other at the crucible bottom 12 are made in a substantially identical height. Accordingly, it can be placed in the susceptor and placed on the CZ apparatus in a stable state with no flat machining for the crucible bottom 12 as in the prior art.

[0031] Then, a method of manufacturing the crucible 1 made of the C/C composite material according to this embodiment is to be explained.

[0032] In FIG. 2(a), a mandrel 21 has a cylindrical portion 22, a bulged portion 23 bulging in a bowl-like shape at one end of the cylindrical portion 22 and a shaft 24 protruded from the center at the other end of the cylindrical portion 22. The cylindrical portion 22 has an outer diameter corresponding to the inner diameter of a lateral body portion 11 of the crucible 1 made of the C/C composite material and is made somewhat longer than the lateral body portion 11 of the crucible 1 made of the C/C composite material. The bulged portion 23 has a curved outer surface conforming the curved shape at the inside of the bottom 12 of the crucible 1 made of the C/C composite material. The mandrel 21 is supported by the shaft 24 capable of rotation under control, and a delivery portion 25 for supplying carbon fiber bundles impregnated with a binder as a matrix precursor is moved along the outer circumference of the mandrel 21. This enables filament winding such as polar winding, parallel winding and level winding optionally. In this case, the carbon fiber bundles wound on the side at the other end of

the cylindrical portion 22 are to be discarded. Since the carbon fiber bundles may sometimes cause slip at the circumferential portion at the other end, pins may be disposed for preventing the deviation of the carbon fiber bundles.

[0033] Then, a step up to the completion of the crucible made of the C/C composite material by using the mandrel 21 is to be explained specifically. Multiple layers of 2D cloths impregnated with a binder as a matrix precursor such as a thermosetting resin are appended (not illustrated) on the surface of the mandrel 21. By the appension of the 2D cloths, the inner surface of the crucible 1 made of the C/C composite material is flattened.

[0034] Then, as shown in the side cross sectional view and the bottom view in each of FIGS. 2(b) and (c), carbon fiber bundles are wound in a polar winding so as to be along tracks passing the polar point O at the bulged portion 23 to form the first layer 2. In this step, the raised portion 6 is formed at the polar point O by overlap of the carbon fiber bundles.

[0035] Then, as shown in FIG. 2(d), parallel winding is applied by winding along the circumferential direction of the cylindrical portion 22. This parallel winding is conducted such that the winding angle relative to the central axis is approximate to 90°, which forms the circumferential strengthening layer for the crucible body portion.

[0036] Then, as shown in FIG. 2(e) and (f) the carbon fiber bundles are wound by a level winding while finely controlling the winding angle along tracks so as to form a circle at the middle part of the raised portion 6 of the first layer 2. Thus, a first outer circular bottom 8 is formed to the outer circumference of the raised portion 6 of the first layer 2. Then, parallel winding is applied to the lateral cylindrical portion 11. Subsequently, the tracks of the carbon fiber bundles wound to the bulged portion 23 of the mandrel 21 are changed such that the diameters for the respective outer circular bottoms 8, 9 and 10 extend stepwise outwardly from the middle parts of the raised portion 6 at the polar point O and the respective outer circular bottoms 8, 9 in order to provide optional number of layers and layer thickness. Then, level winding and the parallel winding to the lateral cylindrical portion 11 are repeated to form a multi-layered molded product of the crucible 1 made of the C/C composite material.

[0037] After the molding steps as described above, the mandrel 21 wound around with the molded body is dried as it is. Then, heating is applied while providing the molded body at the outer circumference of the mandrel 21 with an external pressure to heat-cure the binder as the matrix precursor such as the resin. Then, the molded body is detached from the mandrel 21. Thus, a molded body of a crucible shape is obtained. The molded body is heated and baked to apply carbonization in an inert atmosphere at 800 to 1000° C. Then, the carbonized body is impregnated with pitch or the like and baked at 800 to 1000° C. The steps described above are repeated twice to four times to apply densification. When a predetermined density is obtained, it is heated to 1800 to 2200° C. to conduct graphitization.

[0038] Subsequently, a high purity treatment is applied in a halogen gas atmosphere under a reduced pressure of 10 Pa to 50 kPa to obtain a highly pure product with the ash

content of 20 ppm or less. Then, a pyrolytic carbon is impregnated to the inside through the pores present at the surface by the CVD method, thereby coating the surface.

[0039] The pyrolytic carbon is a graphitized product at high purity and high degree of crystallization obtained by thermally decomposing hydrocarbons, for example, hydrocarbon gases or hydrocarbon compounds of 1 to 8 carbon atoms, particularly, propane having number of carbon atoms of three or a methane gas having a number of carbon atom of 1.

[0040] The CVD method referred to herein is a Chemical Vapor Deposition method, which includes a so-called CVI method of impregnating and precipitating the pyrolytic carbon through the open pores to the inside of the substrate. Then, using the hydrocarbons or hydrocarbon compounds described above, the operation is conducted at a hydrocarbon concentration of 3 to 30%, preferably, 5 to 20% and a entire pressure of 13 kPa or less, preferably, 6 kPa or less. When such an operation is conducted, hydrocarbons form macro carbon compounds near the surface of the substrate by way of dehydrogenation, thermal decomposition and polymerization, they are deposited on the substrate and further undergo dehydrogenating reaction to form a dense pyrolytic carbon layer or which are penetrated and impregnated. The temperature for the precipitation is generally within a wide range from 800 to 2500° C. and it is desirable to precipitate the pyrolytic carbon in a relatively low temperature region of 1300° C. or lower in order to impregnate as deeply as possible. Further, in a case of forming the pyrolytic carbon as far as the inside, it is preferred to set the precipitation time to a long period of 50 hours or more, preferably, 100 hours or more. Further, this enable to form the pyrolytic carbon between each of the fibers thoroughly which contributes to the improvement of the inter-layer shearing strength of the C/C composite material. Further, for improving the degree of impregnation, an isothermal method, a temperature gradient method or a pressure gradient method can be used. Alternatively, a pulsative method of enabling to shorten the time and densification may also be used. Subsequently, a dense pyrolytic carbon may sometimes be coated on the surface. The retention time is controlled so as to provide a desired thickness usually at 1500 to 2200° C. while setting other conditions as described above. The impregnation and coating of the pyrolytic carbon by the CVD method are properly adjusted to the working conditions or the like or the treatment by the CVD method is not adopted depending on the working conditions.

[0041] Carbon fibers to be used have no particular restriction and any of carbon fibers such as PAN type, rayon type or pitch type may be used. In view of the strength that can be adopted in the filament winding method, PAN type carbon fibers are more preferred. In the case of considering the reaction resistance to Si, use of pitch type fibers is preferred. There is also no particular restriction on the diameter of the carbon fibers and 2 μ m or more of diameter is preferred while considering the prevention of disconnection of fibers upon filament winding. The number of filaments in the carbon fiber bundle used is preferably 1000/bundle or more with a view point of preventing fiber disconnection upon filament winding. The number of filaments can be made, for example, as 1000 to 200,000/bundle.

[0042] The binder forming the matrix precursor has no particular restriction and organic binders such as thermosetting resins including phenol resins and furan resins, and coal-tar pitch may be used.

[0043] The crucible 1 made of the C/C composite material of this embodiment manufactured as described above has the bulk density of 1.4 g/cm³ or more.

[0044] Further, the bottom of the crucible 1 may be cut off at a portion shown by the dotted chain in FIG. 3 conforming the shape of the susceptor 46 of the CZ apparatus (refer to FIG. 6) such that the crucible 1 can be placed reliably on the susceptor 46. As shown in FIG. 3, only the raised portion 6, tops for respective outer circular bottoms 8, 9 and 10 and an a rounded corner 13 of the fourth layer 5 on the crucible bottom 12 are cut off. Since the height is substantially identical at the tops for the raised portion 6 and each of the circular bottoms 8, 9 and 10 by the way of winding as described above, a flat surface can be formed by cutting off the portion by 40% or less, preferably, 30% or less for the thickness of the crucible bottom 12 (thickness for the raised portion 6). Further, by cutting the rounded corner 13 of the fourth layer 5 into a tapered portion 7, stable location in the CZ apparatus is possible. Further, even when deformation should occur by the stresses upon cooling, contact between the crucible and the heater can be avoided.

[0045] As described above, in the C/C composite material crucible according to this invention, the carbon fiber bundles at the bottom are not cut or, in a case of applying machining, less carbon fiber bundles are cut by machining, and detachment of the carbon fibers upon use in the CZ apparatus can be suppressed. Further, since the amount of the machining is small, lowering of the mechanical strength at the bottom of the crucible can also be suppressed and it does not deform even by the thermal stresses exerted repetitively during used in the CZ apparatus. Accordingly, no gaps are formed relative to the susceptor and consumption of the crucible can be suppressed.

[0046] Further, as shown in FIG. 4, in the C/C composite material crucible according to this invention, a substantially disk-like or circular cylindrical bottom central member 30 made of a carbonaceous material can also be disposed at the center of a bottom 12. In this case, for the first layer as the innermost layer of the crucible, the carbon fibers are wound around along a lateral circumferential surface 31 of the bottom central member 30. Then, a second layer 3 is wound around the outer surface of the first layer 2 and wound around along the lateral circumferential surface 31 of the bottom central member 30. Further, a third layer 4 is laminated on the surface of the second layer 3, wound around so as to cover the lateral circumferential surface 31 of the bottom central member 30 and wound around so as to be at a substantially identical height with the bottom of the bottom central member 30 to form a raised portion 36. Then, each of the layers after the third layer 4 is wound along a track forming the outer circular bottom which extends stepwise outwardly from each of the layers that are situated inside of the respective layers. Then, the tops for the raised portions 36 of respective outer circular bottoms are at a substantially identical height. Accordingly, the crucible can be placed stably on the susceptor without machining the tops. In addition, an aperture may be fabricated to the bottom central

member 30. Since the aperture is formed to the portion of the bottom central member 30, it is not necessary to cut the carbon fibers that form the crucible 1, which can greatly save the manufacturing cost. Further, provision of the bottom central member 30 enables to decrease the portion of cutting the crucible forming carbon fibers as less as possible. The number of layers of the carbon fibers wound around so as to cover the lateral circumferential surface 31 for the bottom central member 30 are properly adjusted to the working conditions.

[0047] The shape for the bottom central member 30 is not restricted to that shown in FIG. 4 but may be in various shapes as shown in FIG. 5. Further, the shape is not restricted to those shown in FIG. 5 where the lateral circumferential surface is shaped into a concave configuration but it may be formed in a protruded configuration contrary to those shown in FIG. 5.

EXAMPLE 1

[0048] Using the mandrel 21 shown in FIG. 2, TOREKA T-300 3K (manufactured by Toray Co.) plain weave cloth impregnated with a phenol resin was appended by three layers to the surface of the mandrel 21, on which filament winding was applied. Filament winding was conducted by polar winding using six filaments of TOREKA T-300 12K (manufactured by Toray Co.) while impregnating a phenol resin and such that they formed tracks passing through the polar point O of the bulged portion 23 of the mandrel 21 and cover the entire surface thoroughly. Then, a parallel winding was applied at a winding angle to the central axis of 85° to 90° to form the first layer 2. Then, a second layer 3 was formed to the outer surface of the first layer 2. In this case, level winding was conducted using six filaments of TOREKA T-300 12K (manufactured by Toray Co.) while impregnating the phenol resin such that they passed through the tracks to define 60 mm of the inner diameter for the first outer circular bottom 8. Then, parallel winding was applied with a winding angle relative to the central axis of 85° to 90° to form the second layer 3. Level winding was applied to the outer surface of the second layer 3 using six filaments of TOREKA T-300 12K (manufactured by Toray Co.) while impregnating a phenol resin such that they passed through the tracks to define 100 mm of the inner diameter for the second outer circular bottom 9. Then, parallel winding was conducted at a winding angle of 85° to 90° relative to the central axis to form the third layer 4. Level winding was conducted to the outer surface of the third layer 4 using six filaments of TOREKA T-300 12K (manufactured by Toray Co.) while impregnating the phenol resin such that they passed through the tracks define 140 mm inner diameter for the third outer circular bottom 10. Then, parallel winding was applied at a winding angle relative to the central axis of 85° to 90° to form a fourth layer 5, thereby forming a molded product with the thickness of 2 mm for each of the layers for the lateral cylindrical portion 11, the outer diameter of 470 mm and the thickness of the bottom 12 of 20 mm. Then, the molded product was heat cured in the oven. After thermosetting, it was detached from the mandrel 21 to obtain a crucible shape molded product. Then, the temperature was elevated to 1000° C. to obtain a C/C composite material. Further, pitch impregnation and baking were repeated twice to conduct densification. In addition, as the final heat treatment, it was heated under a reduced pressure to 2000° C. to apply graphitization.

[0049] The molded product obtained by way of the steps described above was machined at the bottom 12 as shown in FIG. 3. In this case, only the dotted chain portion shown in the figure, that is, only the tops for the raised portion 6 and for each of the outer circular bottoms 8, 9 and 10 were machined. The cutting amount by machining was 5% for the thickness of the crucible bottom 12. After machining, a high purity treatment was further applied in a halogen gas atmosphere under a reduced pressure at 2000° C. Subsequently, impregnation and coating treatments with pyrolytic carbon were applied by a CVD method to obtain a final product. The bulk density of the crucible 1 made of the C/C composite material was increased to 1.58 g/cm³ by the CVD treatment. The thus obtained crucible 1 made of the C/C composite material was placed in a CZ apparatus and a test for pulling single crystals in an actual apparatus was conducted.

EXAMPLE 2

[0050] A crucible was manufactured in the same manner as in Example 1 except for setting the cutting amount by machining for the crucible bottom 12 to 30% for the thickness of the crucible bottom 12 to obtain a crucible made of a C/C composite material, which was placed in the CZ apparatus and a test for pulling up single crystals in an actual apparatus was conducted in the same manner as in Example 1.

EXAMPLE 3

[0051] A crucible was manufactured in the same manner as in Example 1 except for setting the cutting amount by machining for the crucible bottom 12 to 40% for the thickness of the crucible bottom 12 to obtain a crucible made of a C/C composite material, which was placed in the CZ apparatus and a test for pulling single crystals in an actual apparatus was conducted in the same manner as in Example 1.

COMPARATIVE EXAMPLE 1

[0052] Using the mandrel 21 shown in FIG. 2, TOREKA T-300 3K (manufactured by Toray Co.) plain weave cloth impregnated with a phenol resin was appended by three layers to the surface of the mandrel 21, on which filament winding was applied. Filament winding was conducted using six filaments of TOREKA T-300 12K (manufactured by Toray Co.) while impregnating a phenol resin by polar winding and parallel winding with the winding angle at 85° to 90° relative to the central axis, alternately, as shown in FIG. 5, repetitively, to the same thickness as in Example 1. The body portion had a mixed layer by parallel winding and polar winding but the bottom was formed only by polar winding. Then, the molded product was heat cured in an oven. After heat curing, the molded product was detached from the mandrel 21 to obtain a molded product of a crucible-shape. Then, temperature was elevated up to 1000° C. to obtain a C/C composite material. Further, densification was conducted by twice repeating the pitch impregnation and baking. In addition, it was heated under a reduced pressure at 2000° C. as the final heat treatment to conduct graphitization. Then, machining was conducted so as to obtain the same shape as that in Example 1. In this case, the cutting amount by machining was 50% for the thickness of the crucible bottom 12. Subsequently, a high purity treatment and a CVD treatment were conducted in the same

manner as in Example 1 to form a crucible made of a C/C composite material, which was located in the CZ apparatus and a test of pulling single crystals in an actual apparatus was conducted.

COMPARATIVE EXAMPLE 2

[0053] A crucible was manufactured in the same manner as in Example 1 except for changing the cutting amount by machining for the crucible bottom 12 to 45% for the thickness of the crucible bottom 12 to form a crucible made of a C/C composite material, which was located in the CZ apparatus and a test for pulling up single crystals in an actual apparatus was conducted in the same manner as in Example 1 to Example 3, and Comparative Example 1.

[0054] Table 1 shows the result for the test in the actual apparatus in Example 1 to Example 3 and Comparative Example 1 and Comparative Example 2, collectively.

TABLE 1

times	State of crucible after use for 30 Remarks	Amount of cutting* %	
Example 1	No abnormality	No abnormality after use for 100 times	5
Example 2	No abnormality	Bottom deformed slightly after use for 100 times	30
Example 3	No abnormality	Bottom deformed slightly after use for 50 times	40
Comp. Example 1	Deformed at the bottom	Gap formed between crucible and receiving tray	50
Comp. Example 2	Deformed at the bottom	Gap formed between crucible and receiving tray	45

*The amount of cutting shows the ratio assuming the thickness at the crucible bottom being as 1

[0055] As shown in Table 1, in the crucible of Example 1, deformation of the crucible and detachment of the carbon fibers were not observed even after conducting the pulling treatment for 100 times. Further, in the crucible of Example 2, the crucible bottom deformed somewhat after conducting the pulling up treatment for 100 times. Further, in the crucible of Example 3, the crucible bottom deformed somewhat after conducting pulling up treatment for 50 times. On the other hand, in the crucible of Comparative Example 1, the crucible bottom deformed somewhat, and gaps were formed between the crucible and the receiving tray after the pulling up treatment for 30 times. Further, in the crucible of Comparative Example 2, the crucible bottom deformed somewhat, and gaps were formed between the crucible and susceptor after pulling up treatment for 30 times in the same manner as in Comparative Example 1.

[0056] As has been described above, according to this invention, the height can be made substantially identical for the raised portion at the polar point and the tops for each of the outer circular bottoms formed by each of the layers, by extending the tracks along which the carbon fiber bundles

are wound in the polar winding by the filament winding method stepwise substantially in proportion. Therefore, in the machining for flattening the crucible bottom, the cutting amount can be reduced to 40% or less and it is possible to prevent lowering by machining of the mechanical strength at the crucible bottom. Accordingly, when the crucible is used in the CZ apparatus, it is free from deformation by thermal stresses exerting repetitively and a crucible made of the C/C composite material of long endurance life can be obtained.

What is claimed is:

1. A crucible made of a carbon fiber reinforced carbon composite material for use in single crystal pulling, the crucible having a lateral cylindrical portion and a bottom portion integrally formed as multiple layers wound by a filament winding method, in which the first layer as the innermost crucible layer, among the multiple layers, is wound such that carbon fibers form tracks passing the polar point at the bottom, the second layer wound on the outer surface of the first layer is wound along a track to form a first outer circular bottom that extends outwardly from about a middle part of a raised portion where the carbon fibers of the first layer are localized to the polar point, and the third and the succeeding layers wound on the outer surface of the second layer are wound respectively along tracks to form outer circular bottoms that extend stepwise outwardly from about the middle parts of the outer surfaces of layers situated inside the respective layers, and the top for the raised portion of the first layer and the top for each of the outer circular bottoms at the bottom of the carbon fibers wound around as the multiple layers are at an substantially identical height.

2. A crucible made of a carbon fiber reinforced carbon composite material for single crystal pulling use as defined in claim 1, wherein the top is flattened by machining.

3. A crucible made of a carbon fiber reinforced carbon composite material for single crystal pulling use, the crucible having a lateral cylindrical portion and a bottom portion formed integrally as multiple layers wound by a filament winding method, in which a substantially disk-shaped or a circular cylindrical bottom central member comprising a carbonaceous material is disposed at a central portion of the bottom, the first layer of the carbon fibers as the innermost crucible layer or plural layers including the second layer and the succeeding layers, among the multiple layers, are wound so as to cover the lateral periphery of the bottom central member along the circumferential surface thereof up to the height substantially identical with the bottom of central member, the respective layers after the layer of the carbon fibers wound up to the height substantially identical with the bottom of the bottom central member are wound along tracks to form outer circular bottoms that extend stepwise outwardly from the layers situated inside of the respective layers, and the tops for the central bottom member and for each of the outer circular bottoms at the bottom of the carbon fibers wound around as the multiple layers are at an substantially identical height.

* * * * *

**HPS Trailer Page
for**

EAST

UserID: JAftergut_Job_1_of_1

Printer: cp3_6c23_gbgpptr

Summary

<u>Document</u>	<u>Pages</u>	<u>Printed</u>	<u>Missed</u>	<u>Copies</u>
WO000138625	31	31	0	1
Total (1)	31	31	0	-

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
31 mai 2001 (31.05.2001)

PCT

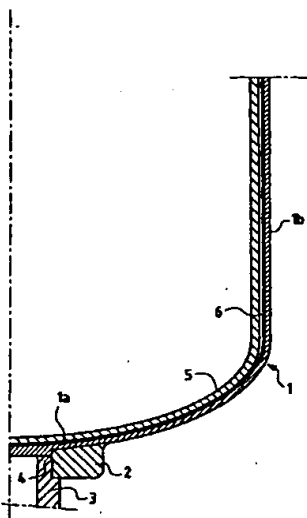
(10) Numéro de publication internationale
WO 01/38625 A2

- (51) Classification internationale des brevets: D04H 3/07 (72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*): GUIRMAN, Jean-Michel [FR/FR]; 41, rue du Peyron, F-33130 Begles (FR). COUPE, Dominique [FR/FR]; 70, avenue de Paris, Parc Ste Christine, F-33185 Le Haillan (FR). GEORGES, Jean-Michel [FR/FR]; 96, rue de Linas, F-33290 Blanquefort (FR).
- (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/03276
- (22) Date de dépôt international: 24 novembre 2000 (24.11.2000)
- (25) Langue de dépôt: français
- (26) Langue de publication: français
- (30) Données relatives à la priorité: 99/14766 24 novembre 1999 (24.11.1999) FR
00/10564 11 août 2000 (11.08.2000) FR
- (74) Mandataires: JOLY, Jean-Jacques etc.; Cabinet Beau de Loménie, 158, rue de l'Université, F-75340 Paris Cedex 07 (FR).
- (81) États désignés (*national*): JP, KR, US.
- (71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*): SNECMA MOTEURS [FR/FR]; 2, boulevard du Général Martial Valin, F-75015 Paris (FR).
- (84) États désignés (*régional*): brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR MAKING A BOWL IN THERMOSTRUCTURAL COMPOSITE MATERIAL, RESULTING BOWL AND USE OF SAME AS CRUCIBLE SUPPORT

(54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION D'UN BOL EN MATERIAU COMPOSITE THERMOSTRUCTURAL, BOL TEL QU'OBTENU PAR LE PROCEDE, ET UTILISATION DU BOL COMME SUPPORT DE CREUSET



(57) Abstract: The invention concerns a method for making a single-piece bowl in thermostructural composite material consisting of a fibrous reinforcement densified by a matrix which consists in supplying one-piece deformable fibrous strata free of slots and cuts, stacking said deformable strata on a form corresponding to the bowl to be produced, by deforming them; and assembling the stacked strata together by means of fibres extending transversely relative to the strata, for example by needling so as to obtain a bowl preform which is then densified. The bowl (1) is useful as a crucible support (5) in an installation producing monocrystalline silicon.

[Suite sur la page suivante]

WO 01/38625 A2

**Publiée:**

— Sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé: Un procédé de fabrication d'un bol monobloc en matériau composite thermostuctural formé d'un renfort fibreux densifié par une matrice qui comprend la fourniture de strates fibreuses déformables en un seul tenant exemptes de fentes ou de découpes, la superposition desdites strates sur une forme correspondant au bol à réaliser, en les déformant, et la liaison des strates superposées entre elles au moyen de fibres s'étendant transversalement par rapport aux strates, par exemple par aiguilletage de manière à obtenir une préforme de bol qui est ensuite densifiée. Le bol (1) est utilisable comme support de creuset (5) dans une installation de production de silicium monocristallin.

Titre de l'invention

Procédé de fabrication d'un bol en matériau composite thermostuctural, bol tel qu'obtenu par le procédé, et utilisation du bol comme support de creuset.

5

Domaine de l'invention

L'invention concerne la fabrication de pièces creuses en matériau composite thermostuctural, plus particulièrement de pièces ayant une forme d'embouti profond, non développable, non
10 nécessairement axisymétriques, avec une partie de fond et une partie latérale raccordées par des portions de rayons de courbures pouvant être relativement faibles. Par souci de commodité, de telles pièces seront désignées sous le terme générique de bols dans tout le reste de la description et dans les revendications. Un domaine d'application de
15 l'invention est par exemple la fabrication de bols destinés à recevoir des creusets contenant du métal fondu, tel que du silicium, notamment pour le tirage de lingots de silicium, ou d'autres métaux, dans d'autres domaines de la métallurgie.

Par matériau composite thermostuctural, on entend un
20 matériau comprenant un renfort fibreux en fibres réfractaires, par exemple en fibres de carbone ou de céramique, densifié par une matrice réfractaire, par exemple en carbone ou en céramique. Les matériaux composites carbone/carbone (C/C) et les matériaux composites à matrice céramique (CMC) sont des exemples de matériaux composites
25 thermostucturaux.

Arrière-plan de l'invention

Un procédé bien connu de production de silicium monocristallin, destiné plus particulièrement à la fabrication de produits
30 semi-conducteurs, consiste à faire fondre du silicium dans un réceptacle, à mettre en contact avec le bain de silicium liquide un germe de cristal ayant l'arrangement cristallin désiré, pour initier la solidification à partir du silicium contenu dans le creuset, avec l'arrangement cristallin voulu, et à tirer mécaniquement hors du creuset un lingot de silicium monocristallin
35 ainsi obtenu. Ce procédé est connu sous l'appellation procédé Czochralski, ou procédé "CZ".

Le réceptacle contenant le silicium fondu est fréquemment un creuset en silice, ou quartz (SiO_2) placé dans un bol, quelquefois dénommé susceptible, qui est généralement en graphite. Le chauffage peut être assuré par rayonnement à partir d'un corps cylindrique conducteur électrique en graphite, par exemple chauffé par effet Joule, qui entoure le bol. Le bol repose par son fond sur un support. A cet effet, le fond du bol est généralement usiné, notamment pour former une portée de centrage et une zone d'appui. En outre, dans l'application considérée, les impératifs de très haute pureté impliquent de faire appel à des matières premières pures, à des procédés non polluants et/ou à des procédés de purification à l'état final ou à un état intermédiaire de fabrication du bol. Pour les produits carbonés (tels que graphite ou composites C/C), des procédés de purification par traitement à haute température (plus de 2000°C) sous atmosphère neutre ou réactive (par exemple halogène) sont connus et utilisés de façon courante.

Les pièces en graphite utilisées comme bols sont fragiles. Elles sont souvent réalisées en plusieurs parties (architecture en "pétales") et ne peuvent retenir le silicium fondu en cas de fuite ou rupture du creuset en silice. Ce problème de sécurité devient de plus en plus critique avec l'augmentation de taille des lingots de silicium tirés, donc l'accroissement de la masse de silicium liquide. Par ailleurs, les bols en graphite ont généralement une faible durée de vie et une épaisseur importante, donc aussi un encombrement et une masse importants.

Pour éviter ces inconvénients, il a déjà été proposé de réaliser des bols en matériau composite C/C. Un tel matériau a une tenue mécanique bien supérieure à celle du graphite. La réalisation de bols de grand diamètre, par exemple atteignant, voire dépassant 850 mm, peut alors être envisagée, pour faire face à la demande de lingots de silicium monocristallins de plus grande section. En outre, l'épaisseur des bols peut être diminuée, par rapport à celle des bols en graphite, ce qui permet une meilleure transmission du flux thermique vers le creuset et diminue l'encombrement. Par ailleurs, les matériaux C/C sont moins exposés que le graphite à la fragilisation consécutive à la corrosion par SiO provenant du creuset.

La fabrication d'une pièce en matériau composite C/C ou plus généralement en matériau composite thermostructural, comprend

habituellement la réalisation d'une préforme fibreuse ayant une forme correspondant à celle de la pièce à réaliser et constituant le renfort fibreux du matériau composite, et la densification de la préforme par la matrice.

Des techniques couramment utilisées pour réaliser des préformes sont le bobinage filamentaire consistant à enrouler des fils sur un mandrin ayant une forme correspondant à celle de la préforme à réaliser, le drapage consistant à superposer des couches ou strates de texture fibreuse bidimensionnelle sur une forme adaptée à la forme de la préforme à réaliser, les strates superposées étant éventuellement liées entre elles par aiguilletage ou par couture, et encore le tissage ou tricotage tridimensionnel.

La densification de la préforme peut être réalisée de façon bien connue par voie liquide ou par voie gazeuse ou par voie mixte combinant les deux. La densification par voie liquide consiste à imprégner la préforme - ou à pré-imprégner les filaments ou strates qui la constituent - par un précurseur de la matrice, par exemple une résine précurseur de carbone ou de céramique, et à transformer le précurseur par traitement thermique. La densification par voie gazeuse, ou infiltration chimique en phase vapeur, consiste à placer la préforme dans une enceinte et à admettre dans l'enceinte une phase gazeuse précurseur de la matrice. Les conditions notamment de température et de pression sont ajustées pour permettre à la phase gazeuse de diffuser au sein de la porosité de la préforme et, au contact des fibres, de former sur celles-ci un dépôt du matériau constitutif de la matrice par décomposition d'un constituant de la phase gazeuse ou réaction entre plusieurs constituants.

Dans le cas de pièces ayant une forme creuse non développable, telle que celle d'un bol, une difficulté particulière réside dans la fabrication d'une préforme fibreuse ayant la forme correspondante.

La technique du bobinage filamentaire est très difficile à mettre en oeuvre pour obtenir une forme de bol en une seule pièce. La solution qui peut être préconisée est de réaliser le pourtour de la préforme du bol par bobinage filamentaire et de réaliser séparément la partie de préforme correspondant au fond du bol.

La technique du drapage de strates est aussi difficile à mettre en oeuvre pour des formes aussi complexes lorsque l'on veut éviter la

formation de surépaisseurs dues à des plis des strates. Une solution connue consiste à découper les strates, notamment à former des fentes, en fonction de la forme à réaliser pour que les strates puissent épouser cette forme avec rapprochement des lèvres des découpes ou fentes lorsqu'elles sont drapées et mises en forme. Le prédécoupage des strates requiert une grande précision. Il présente en outre l'inconvénient de laisser subsister des discontinuités de fils dans la préforme.

Objets et résumé de l'invention

10 Selon un de ses aspects, l'invention a pour but de proposer un procédé de fabrication d'un bol en matériau composite thermostuctural qui permette d'éviter les inconvénients de l'art antérieur, tout en restant simple et économique.

15 Conformément à l'invention, le procédé comprend les étapes qui consistent à :

- fournir des strates fibreuses bidimensionnelles déformables,
- superposer les strates en les déformant sur une forme ayant une forme correspondante à celle du bol à réaliser, les strates épousant ladite forme par leur déformation, sans former de plis,
- 20 - lier les strates déformées entre elles au moyen de fibres s'étendant transversalement par rapport aux strates, de manière à obtenir une préforme de bol qui est ensuite densifiée.

L'invention est remarquable en ce que la préforme de bol peut être réalisée à partir de strates unitaires dans lesquelles des fentes destinées à permettre d'épouser la forme voulue n'ont pas été pratiquées. Cela contribue à assurer les meilleures tenues mécanique et cohésion du bol obtenu par densification de la préforme, et à offrir un maximum de sécurité en cas de rupture du creuset, dans le cadre de l'application au tirage de lingots de silicium.

30 Les strates sont en une texture fibreuse déformable. On utilise avantageusement une texture formée de plusieurs nappes unidirectionnelles superposées dans des directions différentes, par exemple deux nappes unidirectionnelles superposées avec des directions faisant entre elles un angle de préférence de 45° à 60°, les nappes étant
35 liées entre elles de manière à former des mailles élémentaires déformables. La liaison des nappes entre elles peut être réalisée par

aiguilletage ou par fil tricoté ou par couture. Des strates entières sont découpées aux dimensions voulues dans la texture déformable. On obtient ainsi des strates ayant une capacité de déformation suffisante pour qu'elles s'adaptent à la forme voulue par simple déformation, sans former de plis ou surépaisseurs.

Avantageusement, les strates déformées sont liées entre elles par aiguilletage, afin de transférer transversalement aux strates des fibres prélevées dans les strates par des aiguilles. Chaque nouvelle strate drapée peut être aiguilletée sur la structure sous-jacente, avantageusement en contrôlant le taux de fibres transférées, dans toute l'épaisseur de la préforme.

En variante, les nappes déformées peuvent être liées entre elles par couture ou par implantation de fils.

Dans un autre mode de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, la texture fibreuse déformable constituant les strates est un tricot.

Les fibres constitutives des strates sont de préférence en carbone ou en précurseur de carbone. Dans ce dernier cas, un traitement thermique est effectué après réalisation de la préforme pour transformer le précurseur en carbone.

Après réalisation de la préforme, celle-ci peut être soumise à une étape de consolidation par voie liquide, et à un traitement thermique de stabilisation des fibres et de purification réalisé après ou avant consolidation.

La densification de la préforme éventuellement consolidée est réalisée de préférence par infiltration chimique en phase gazeuse.

Selon un mode préféré de réalisation, on utilise des strates fibreuses bidimensionnelles déformables en un seul tenant, exemptes de découpes ou de fentes, de manière à obtenir une préforme de bol complète, en une seule pièce, et la densification est réalisée sur la préforme de bol complète. Un bol monobloc en matériau composite thermostuctural peut ainsi être directement obtenu.

Selon un autre mode de réalisation, on utilise également des strates fibreuses bidimensionnelles déformables en un seul tenant, exemptes de découpes ou de fentes, de manière à obtenir une préforme de bol complète, mais on réalise un trou à travers le fond de la préforme,

avant densification par infiltration chimique en phase vapeur. La présence de ce trou favorise l'écoulement de la phase gazeuse, ce qui peut augmenter le rendement de la densification, notamment dans le cas de bols de grandes dimensions. Après densification au moins partielle de la préforme, le trou est obturé par un bouchon. On pourra utiliser un bouchon en matériau composite thermostuctural. Après obturation du trou par le bouchon, une étape finale de densification par infiltration chimique en phase vapeur pourra être réalisée.

Selon encore un autre mode de réalisation, on utilise des strates fibreuses bidimensionnelles en un seul tenant présentant une ouverture sensiblement centrale et on superpose les strates sur la forme en alignant leurs ouvertures de manière à obtenir une préforme de bol présentant un trou traversant le fond de la préforme et formé par les ouvertures alignées des strates. Après densification au moins partielle de la préforme par infiltration chimique en phase vapeur, le trou est obturé par un bouchon. Comme indiqué ci-dessus, le bouchon peut être en matériau composite thermostuctural et une étape finale d'infiltration chimique en phase vapeur peut-être réalisée.

Dans tous les cas, après densification de la préforme, on obtient une ébauche de bol.

Un traitement thermique final de purification peut alors être éventuellement réalisé.

En outre, un dépôt final de carbone pyrolytique et/ou de carbure de silicium (SiC) peut être réalisé, au moins sur la face interne du bol.

Selon un autre aspect, l'invention concerne aussi un bol en matériau composite thermostuctural tel qu'il peut être obtenu par le procédé défini ci-avant.

Selon l'invention, un tel bol est caractérisé en ce qu'il comprend un renfort fibreux comprenant des strates fibreuses bidimensionnelles qui sont superposées et liées entre elles par des fibres s'étendant transversalement par rapport aux strates.

Avantageusement, le renfort fibreux est en une seule pièce formé de strates bidimensionnelles en un seul tenant, exemptes de fentes et de découpes.

Un revêtement de carbone pyrolytique peut être présent sur la surface du bol, au moins du côté intérieur du bol.

L'invention concerne aussi l'utilisation d'un tel bol comme support de creuset, en particulier pour la production de silicium monocristallin. Une couche de protection, par exemple en matériau composite thermostuctural, tel qu'un composite C-C peut être interposée entre le bol et le creuset.

Brève description des dessins

10 L'invention sera mieux comprise à la description faite ci-après à titre indicatif mais non limitatif, en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est une demi-vue en coupe très schématique montrant un bol en matériau composite utilisé comme support de creuset dans une installation de production de lingots de silicium ;

15 - la figure 2 est un diagramme montrant des étapes successives d'un premier mode de mise en oeuvre d'un procédé conforme à l'invention ;

20 - les figures 3A, 3B et 3C sont des vues illustrant une strate bidimensionnelle à mailles déformables utilisable pour la mise en oeuvre du procédé de la figure 2 ;

- la figure 4 est une vue très schématique d'un dispositif d'aiguilletage en forme utilisable pour la mise en oeuvre du procédé de la figure 2 ; et

25 - la figure 5 est une vue schématique partielle montrant un complément de drapage de strates au niveau d'une partie de fond du bol.

- la figure 6 est un diagramme montrant des étapes successives d'un deuxième mode de mise en oeuvre d'un procédé conforme à l'invention ;

30 - la figure 7 est une vue schématique en coupe montrant l'obturation par un bouchon d'un trou formé au fond d'une préforme ;

- la figure 8 est un diagramme montrant des étapes successives d'un troisième mode de mise en oeuvre d'un procédé conforme à l'invention ; et

- la figure 9 est une vue très schématique montrant un drapage de strates selon encore un autre mode de mise en oeuvre d'un procédé conforme à l'invention.

5 Description détaillée de modes de réalisation de l'invention

Comme déjà indiqué, un exemple non limitatif d'application de l'invention est la réalisation de bols en matériau composite thermostuctural pour le support de creusets dans des installations de production de lingots de silicium monocristallin.

10 La figure 1 montre très schématiquement un tel bol en matériau composite, par exemple en matériau composite C/C, qui supporte un creuset 5, généralement en silice. Le bol 1 repose sur un support annulaire formé par une bague 2 montée à l'extrémité d'un arbre 3 en formant avec celui-ci un décrochement 4. Le bol a une partie de fond 1a
15 et une partie de pourtour 1b ayant une portion sensiblement cylindrique qui se raccorde à la partie de fond par une portion à profil arrondi. La partie de fond du bol 1 est usinée pour former une portée de centrage correspondant au décrochement 4 et une surface d'appui sur la bague 2.

Après remplissage du creuset par du silicium, l'ensemble est
20 placé dans un four et la température dans le four est portée à une valeur suffisante pour provoquer la liquéfaction du silicium. A cette température, supérieure à 1420°C, le creuset de silice se ramollit et épouse la forme du bol. Un germe présentant l'arrangement cristallin est ensuite amené au contact du bain de silicium puis un lingot est extrait lentement en formant
25 une colonne entre le germe et le bain. Un lingot peut ainsi être tiré jusqu'à une longueur pouvant être de 1 à 2 m.

Ce procédé de fabrication de lingots de silicium est bien connu et ne fait pas partie de l'invention, de sorte qu'une description plus détaillée n'est pas nécessaire.

30 Par leur capacité à conserver des bonnes propriétés mécaniques et une bonne stabilité dimensionnelle aux températures élevées, les matériaux composites thermostucturaux conviennent particulièrement pour la réalisation de bols destinés à cette application.

Dans la description qui suit, on envisage la réalisation de bols
35 en matériaux composites C/C à renfort fibreux en fibres de carbone et matrice en carbone ou au moins essentiellement en carbone. L'invention

englobe aussi la réalisation de bols en matériaux composite de type CMC, à renfort fibreux en fibres en céramique (par exemple en fibres SiC) et à matrice également céramique (par exemple également en SiC), les technologies d'élaboration des CMC étant bien connues.

5 Le renfort fibreux peut être réalisé à partir de fils de carbone tels que disponibles dans le commerce, mais de préférence exempts de traitement de surface habituellement prévu pour apporter des fonctions de surface favorisant la liaison avec une matrice organique, lorsque ces fils
10 sont utilisés pour former des matériaux composites de type fibres/résine non destinés à des applications à des températures élevées. L'absence de fonctions de surface permet d'éviter des contraintes internes lors du processus de fabrication du matériau composite avec le procédé de l'invention.

 En variante, avant ou immédiatement après réalisation du
15 renfort fibreux, on pourra faire subir à des fils de carbone habituels du commerce un traitement thermique visant à éliminer des fonctions de surface, ou on pourra munir les fibres constitutives des fils d'un revêtement d'interphase en carbone pyrolytique de faible épaisseur, typiquement inférieure ou égale à 0,1 μm . Le revêtement d'interphase en
20 carbone pyrolytique peut être obtenu par dépôt chimique en phase vapeur, comme décrit dans le brevet US 4 748 079 de la déposante.

 Un premier mode de mise en oeuvre d'un procédé de fabrication de bol en matériau composite sera maintenant décrit en référence à la figure 2.

25 Une première étape 10 du procédé consiste à fournir des strates bidimensionnelles déformables en fibres de carbone.

 Les strates sont en une texture fibreuse déformable avantageusement formée de nappes unidirectionnelles en fils de carbone dépourvus de fonctions de surface, qui sont superposées avec des
30 directions différentes et liées entre elles de façon à former des mailles élémentaires déformables.

 La liaison des nappes entre elles peut être réalisée par aiguilletage léger qui assure la cohésion de la texture, tout en ménageant une capacité de déformation suffisante. Il est possible aussi de lier les
35 nappes entre elles par couture au moyen d'un fil passant d'une face à l'autre de la texture.

De préférence, la liaison des nappes est réalisée par tricotage d'un fil passant d'une face à l'autre de la texture, comme montré par les figures 3A à 3C. De telles textures déformables sont connues et décrites dans le document WO 98/44182 de la déposante. Elles sont formées de
5 deux nappes unidirectionnelles superposées avec leurs directions faisant entre elles un angle inférieur à 90°, de préférence compris dans la plage allant de 45° à 60°.

Les figures 3A et 3B montrent les faces endroit et envers de la texture 102, tandis que la figure 3C montre de façon détaillée le point de
10 tricot 108 utilisé. Le point 108 forme des boucles 108a entrelacées, allongées dans une direction longitudinale de la texture 102 en formant plusieurs rangées parallèles, et des trajets en V ou en zig-zag 108b qui relient les boucles entre rangées voisines. La texture 102 est située entre les trajets 108b situés sur la face endroit (figure 3A) et les boucles 108a
15 situées sur la face envers (figure 3B), donnant au tricot l'apparence d'un point zig-zag sur une face et d'un point chaînette sur l'autre face. Le point de tricot englobe plusieurs fils de chaque nappe unidirectionnelle selon la jauge choisie pour le dispositif de tricotage.

Les points de liaison entre les trajets 108b en zig-zag et les
20 boucles 108a, tels que les points A,B,C,D de la figure 3C, définissent les sommets de mailles élémentaires déformables. Dans ce cas, sont déformables à la fois les mailles définies par le point tricot et les mailles définies par des points de croisement entre fils des nappes, lesquels points de croisement forment des parallélogrammes déformables.

25 Le fil de tricot utilisé 106 peut être un fil de carbone ou en précurseur de carbone, ou un fil en matériau fugitif, c'est-à-dire en un matériau susceptible d'être éliminé par dissolution ou par la chaleur, sans laisser de résidu, à un stade ultérieur de la fabrication du bol composite. Un exemple de fil fugitif est un fil en PVA (alcool polyvinylique) soluble
30 dans l'eau.

Les strates sont découpées dans la texture déformable aux dimensions extérieures voulues selon la forme et les dimensions du bol à réaliser. Les strates sont entières, en un seul tenant, c'est-à-dire exemptes de découpes internes ou fentes.

A l'étape suivante 20 du procédé, les strates sont drapées sur un outillage ayant une forme correspondant à celle du bol à réaliser. Le drapage peut être réalisé manuellement.

- 5 Grâce à la déformabilité des mailles des strates et au mode de drapage utilisé, on peut donner aux strates superposées la forme désirée sans formation de plis, tout en utilisant des strates en un seul tenant sans fentes ou découpes.

- 10 Par rapport à une technique consistant à former des découpes dans des strates bidimensionnelles insuffisamment déformables, par exemple des découpes en forme de pétales, pour leur permettre d'épouser la forme voulue sans plis ou surépaisseurs, l'utilisation des strates à mailles déformables présente les avantages d'une plus grande facilité de drapage et de la préservation de l'intégrité de la structure des strates. Ce dernier point est particulièrement important pour les propriétés
15 mécaniques du bol finalement réalisé.

Les strates sont superposées en les décalant angulairement autour de l'axe de la préforme passant par le sommet de celle-ci, de manière à éviter une superposition exacte des motifs, source d'hétérogénéité de structure.

- 20 Les strates sont empilées jusqu'à atteindre l'épaisseur désirée pour la préforme de bol et sont liées entre elles par aiguilletage (étape 30).

- L'aiguilletage peut être réalisé après le drapage des strates ou, de préférence, au fur et à mesure du drapage, par exemple en aiguilletant
25 chaque nouvelle strate drapée.

- On utilise par exemple une installation d'aiguilletage telle que décrite dans le brevet US 5 226 217 de la demanderesse. Comme montré très schématiquement par la figure 4, une telle installation comprend une table 300 supportant une forme 302, un robot 304 avec son unité de
30 commande 306 reliée à une console d'opérateur 308 et une tête d'aiguilletage 310 fixée à l'extrémité du bras 312 du robot 304. Le bras 312 est à son autre extrémité, articulé autour d'un axe vertical sur un support 314 mobile verticalement. Au voisinage de la tête d'aiguilletage, le bras 312 comprend une articulation multiple 316.

- 35 La tête d'aiguilletage 310 possède ainsi les degrés de liberté nécessaires pour être amenée dans la position voulue et avec l'orientation

voulue pour aiguilleter des strates drapées sur la forme 302 suivant des trajectoires préétablies et une direction d'incidence prédéterminée, généralement normale aux strates.

5 La forme 302 est munie d'un revêtement d'embase, par exemple un feutre dans lequel les aiguilles de la tête 310 peuvent pénétrer sans dommage.

10 La tête d'aiguilletage 310 est munie d'une plaque d'appui 310a présentant des perforations pour le passage des aiguilles. La plaque d'appui est rappelée élastiquement pour permettre d'exercer sur les strates en cours d'aiguilletage une pression contrôlée.

Avantageusement, l'aiguilletage est réalisé avec contrôle du taux de fibres transférées par les aiguilles transversalement par rapport aux strates. Ceci peut être réalisé en contrôlant la profondeur de pénétration des aiguilles de manière à obtenir une densité d'aiguilletage sensiblement constante dans l'épaisseur de la préforme.

15 La préforme 320 constituée par les strates 102 drapées et aiguilletées est avantageusement complétée par drapage de strates supplémentaires (étape 40) ayant des dimensions limitées à celles de la partie de fond d'un bol à réaliser.

20 Comme le montre la figure 5, les strates supplémentaires 104, qui peuvent être de même nature que les strates 102, sont drapées sur le fond de la préforme 320 jusqu'à atteindre une épaisseur suffisante pour obtenir une partie de fond de bol pouvant être usinée pour former une face d'appui et une portée de centrage.

25 Les strates 104 sont liées entre elles et aux strates 102 par aiguilletage. On utilise à cet effet une installation d'aiguilletage telle que décrite ci-avant.

La préforme fibreuse obtenue est ensuite soumise à un processus de consolidation par voie liquide.

30 La préforme fibreuse 54 est à cet effet placée dans un moule 56 et imprégnée par un précurseur liquide de carbone (étape 50). L'imprégnation est réalisée par exemple par une résine phénolique.

Après polymérisation de la résine dans le moule, la préforme est retirée du moule et soumise à un traitement thermique pour carboniser la résine.

35

L'imprégnation peut en variante être réalisée sur la préforme maintenue sur la forme, après aiguilletage. A cet effet, de la résine est introduite dans la préforme recouverte par une enveloppe souple, par exemple en élastomère avec établissement éventuel d'une dépression.

- 5 L'enveloppe peut être retirée, et la préforme dégagée, après polymérisation de la résine et avant carbonisation de celle-ci.

L'étape suivante 60 du procédé consiste à réaliser un traitement thermique pour stabiliser les fibres de carbone dimensionnellement et purifier la préforme consolidée. Le traitement
10 thermique est réalisé à une température comprise de préférence entre 1600°C et 2800°C. Il permet d'éviter une variation dimensionnelle ultérieure des fibres lors de la suite de la fabrication du bol lorsque les fibres n'ont pas été préalablement exposées à une température au moins égale à celle à laquelle elles sont exposées ensuite, notamment lors de la
15 densification. Il permet aussi de favoriser l'évacuation d'impuretés contenues dans les fibres et dans le coke de résine de consolidation.

La préforme est ensuite densifiée par une matrice de carbone pyrolytique par infiltration chimique en phase vapeur (étape 70). A cet effet, de façon bien connue en soi, la préforme peut être placée dans une
20 enceinte dans laquelle est introduite une phase gazeuse contenant un précurseur de carbone tel que du méthane. Les conditions de pression et de température sont choisies pour permettre une diffusion de la phase gazeuse au sein de la porosité de la préforme consolidée, et une décomposition du méthane donnant un dépôt de pyrocarbone.

25 L'infiltration chimique en phase vapeur peut être réalisée dans des conditions isothermes-isobares, ou avec gradient de température, processus bien connus en eux-mêmes.

L'infiltration peut aussi être réalisée en immergeant la préforme consolidée dans un précurseur liquide et en chauffant la préforme de
30 manière à engendrer un film de précurseur gazeux à sa surface. Un tel procédé est décrit par exemple dans le document FR 2 784 695 de la déposante.

Selon une autre variante, la densification de la préforme pourrait être réalisée par voie liquide à partir d'un précurseur de la matrice
35 sous forme liquide, tel qu'une résine.

Après densification, l'ébauche de bol obtenue est usinée (étape 80) de manière notamment à former la portée de centrage et la surface d'appui au fond du bol.

5 Un traitement thermique final (étape 90) est réalisé, par exemple à une température de 2200°C à 2700°C, pour purifier le bol en composite C/C obtenu. De façon connue, le traitement de purification peut être réalisé en présence d'halogène.

10 Un dépôt final de carbone pyrolytique ou pyrocarbone (étape 100) peut être réalisé par dépôt chimique en phase vapeur. Il est formé sur la surface du bol, au moins du côté intérieur. En variante, ce dépôt final pourra être en carbure de silicium (SiC), également obtenu par dépôt chimique en phase vapeur.

Le dépôt final de pyrocarbone ou de SiC pourra être réalisé avant traitement thermique final de purification.

15 Un autre mode de mise en oeuvre d'un procédé selon l'invention sera maintenant décrit en référence aux figures 6 et 7.

20 Le procédé dont les étapes successives sont montrées sur la figure 6 comprend les mêmes étapes initiales 10 à 60 que celui de la figure 2, à savoir fourniture de strates fibreuses bidimensionnelles déformables (étape 10), drapage des strates sur une forme (étape 20), liaison des strates drapées par aiguilletage (étape 30), drapage de strates supplémentaires (étape 40), imprégnation par résine pour consolidation (étape 50) et traitement thermique de stabilisation et purification (étape 60).

25 Le procédé de la figure 6 se distingue ensuite de celui de la figure 2 en ce qu'avant densification de la préforme, un trou 52 est formé par usinage dans le fond de la préforme consolidée 58 (étape 65). On notera que la formation du trou 52 peut être réalisée sur la préforme non consolidée, avant imprégnation par la résine ou immédiatement après polymérisation et avant carbonisation de la résine.

30 La présence du trou 52 peut s'avérer bénéfique lorsque la densification de la préforme est réalisée par infiltration chimique en phase vapeur. En effet, le trou 52 favorise la circulation de la phase gazeuse dans l'enceinte où la préforme est placée.

35 La phase 70 de densification de la préforme est donc réalisée de préférence par infiltration chimique en phase vapeur.

La préforme ainsi densifiée est usinée (étape 80) notamment au niveau du fond.

Un bouchon est ensuite réalisé (étape 82) pour être mis en place dans le trou 52 (étape 86).

5 Le bouchon peut être en différents matériaux, par exemple en graphite ou, de préférence en matériau composite thermostuctural tel qu'en composite C/C. Le bouchon peut être réalisé en une ou plusieurs pièces obtenues par densification de préforme(s) correspondante(s). La ou chaque préforme est formée par superposition de strates
10 bidimensionnelles, par exemple en tissu, qui sont liées entre elles par aiguilletage ou par couture. Une densification par une matrice en carbone est ensuite réalisée par voie liquide ou par infiltration chimique en phase vapeur. Dans l'exemple illustré par la figure 7, le bouchon 84 est en deux pièces 84a et 84b. La pièce 84a a une forme de coupelle avec un
15 pourtour en forme de lèvre qui s'appuie sur un décrochement 52a réalisé dans le trou 52, du côté intérieur de la préforme de bol. La face externe de la pièce 84a a une forme s'inscrivant dans la continuité de la face intérieure du bol. La pièce 84b a également une forme de coupelle avec un pourtour en forme de lèvre qui s'appuie sur la face externe du fond de
20 la préforme de bol autour du trou 52. La liaison entre les pièces 84a et 84b peut être réalisée par vissage, la pièce 84a présentant une partie centrale en saillie qui est vissée dans un logement de la pièce 84b. Les pièces 84a et 84b enserrant ainsi le rebord du trou 52.

Après mise en place du bouchon, une nouvelle étape 88
25 d'infiltration chimique en phase vapeur peut être réalisée afin de parfaire l'assemblage du bouchon 84 avec la partie de fond de la préforme de bol et compléter la densification de cette dernière. La densification à l'étape 80 pourra alors avoir été réalisée de façon partielle.

Des étapes 90 et 100 de traitement thermique final de
30 purification et de dépôt de pyrocarbone peuvent ensuite être effectuées comme dans le procédé de la figure 2.

Encore un autre mode de mise en oeuvre d'un procédé selon l'invention sera brièvement décrit en référence à la figure 8.

Ce procédé comprend les mêmes étapes 10 à 100 que celui de
35 la figure 2 à l'exception des étapes 30 et 40 de liaison de strates drapées et de drapage de strates supplémentaires.

Dans le procédé de la figure 8, la liaison des strates 102 entre elles (étape 30') est réalisée par couture au moyen d'un fil 202 qui traverse l'ensemble des strates 102 drapées. Un fil similaire 204 est utilisé à l'étape 40' suivante pour lier les strates supplémentaires 104 entre elles et avec les strates 102, le fil 204 traversant l'ensemble des strates 102 et 104.

Les fils 202 et 204 peuvent être des fils en carbone similaires à ceux utilisés pour former les strates 102 et 104. En variante, on pourra utiliser des fils en matériau fugitif, c'est-à-dire en un matériau susceptible d'être éliminé par dissolution ou par la chaleur à un stade ultérieur d'élaboration du bol.

Il est possible aussi de réaliser une liaison des strates 102 entre elles par couture, et une liaison des strates 104 entre elles et avec les strates 102 par aiguilletage, comme à l'étape 40 de la figure 6.

On notera encore que le mode de liaison des strates 102 et 104 entre elles par couture pourra être aussi substitué au mode de liaison par aiguilletage dans le procédé de la figure 6.

Selon encore un autre mode de mise en oeuvre d'un procédé selon l'invention, on utilise des strates bidimensionnelles déformables présentant une ouverture sensiblement centrale.

Comme le montre la figure 9, les strates 202 munies d'une ouverture centrale 203 sont drapées sur une forme, telle la même forme 302 que celle illustrée par la figure 4. Le drapage des strates 202 est effectué de manière à aligner les ouvertures 203 dans la partie centrale du fond de la préforme en cours de constitution.

Les strates 202 sont liées entre elles par aiguilletage, comme dans le cas du procédé des figures 2 et 6, ou par couture, comme dans le cas du procédé de la figure 4.

Des strates supplémentaires 204 sont drapées au niveau du fond de la préforme, les strates 204 présentant des ouvertures sensiblement centrales 205 alignées. La liaison des strates 204 entre elles et avec les strates 202 est réalisée par aiguilletage ou par couture.

Les ouvertures alignées 203, 205 définissent un trou 152 traversant le fond de la préforme.

Après drapage et liaison entre elles des strates 202 et 204, la fabrication du bol peut se poursuivre par des étapes de consolidation par

imprégnation de résine, de traitement thermique de stabilisation et purification, de densification par infiltration chimique en phase vapeur, d'usinage, de réalisation et de mise en place d'un bouchon obturant le trou 152, de densification finale par infiltration chimique en phase vapeur, de traitement thermique de purification et de dépôt de pyrocarbone, comme les étapes 50, 60, 70, 80, 82, 86, 88, 90 et 100 du procédé de la figure 4.

Différentes variantes pourront être apportées au procédé décrit ci-avant sans sortir du cadre de protection défini par les revendications annexées. Ainsi, la préforme peut être réalisée en fils formés de fibres de précurseur de carbone, au lieu de fibres de carbone. Les précurseurs de carbone utilisables sont, de façon connue, par exemple le polyacrylonitrile (PAN) préoxydé, les composés phénoliques, les brais. La transformation du précurseur en carbone est réalisée par traitement thermique après constitution de la préforme.

La phase de consolidation de la préforme pourra être omise. La préforme avec les strates superposées et liées les unes aux autres peut alors être placée dans un outillage de forme correspondant à celle du bol à réaliser pour être introduite dans une enceinte de densification par infiltration chimique en phase vapeur. L'outillage peut être retiré après une première phase de densification assurant une cohésion suffisante pour que la densification puisse être poursuivie sans outillage.

La phase de traitement thermique de la préforme avant densification pourra être omise, en particulier lorsqu'une stabilisation dimensionnelle des fibres n'est pas requise. Il peut en être ainsi lorsque les fibres de carbone de la préforme ont déjà été portées à une température au moins égale à celle rencontrée ultérieurement. La purification peut alors être réalisée en une seule opération, après densification.

Alternativement, la phase de purification finale pourra être omise, lorsqu'un degré de pureté suffisant de la préforme a été obtenu par traitement thermique avant la densification et lorsque la densification est réalisée avec un précurseur de carbone et dans des conditions n'introduisant pas d'impuretés en quantité significative. Lorsqu'un niveau de pureté élevé doit être respecté pour le métal contenu dans le creuset supporté par le bol fabriqué, comme c'est le cas du silicium destiné à la

fabrication de produits semi-conducteurs, le niveau d'impuretés résiduelles dans le bol doit de préférence être inférieur à 5 ppm.

En outre, la densification de la préforme pourra être réalisée avec une matrice au moins en partie réalisée en matériau céramique, par exemple en carbure de silicium obtenu par infiltration chimique en phase vapeur en utilisant un précurseur gazeux tel que le méthyltrichlorosilane.

Enfin, bien que l'on ait envisagé plus haut la formation d'un revêtement de pyrocarbone ou SiC notamment sur la face interne du bol, d'autres modes de protection pourront être adoptés, à la place ou en complément d'un revêtement de pyrocarbone ou SiC.

En particulier, on pourra interposer une couche de protection entre le bol et le creuset, pour éviter l'attaque du matériau composite du bol, comme ce peut être le cas avec un creuset en silice et un bol en matériau composite C-C.

La couche de protection est par exemple elle-même en matériau composite thermostuctural tel qu'un composite C-C et se comporte comme une couche "consommable" à remplacer périodiquement. Le matériau composite C-C utilisé peut être formé de strates bidimensionnelles en fibres de carbone liées par une matrice en carbone obtenue par voie liquide ou infiltration chimique en phase vapeur.

Une telle couche de protection 6, épousant la forme de la surface interne du bol 1 est montrée sur la figure 1.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un bol monobloc en matériau composite thermostructural formé d'un renfort fibreux densifié par une
5 matrice, comprenant la réalisation d'une préforme constitutive du renfort fibreux par drapage de strates fibreuses bidimensionnelles sur une forme ayant une forme correspondant à celle du bol à réaliser, et la densification de la préforme par un matériau constitutif de la matrice du matériau composite,

10 caractérisé par l'utilisation de strates fibreuses bidimensionnelles déformables, la superposition desdites strates sur la forme, en les déformant, les strates épousant ladite forme par leur déformation, sans former de plis, et la liaison des strates superposées entre elles au moyen de fibres s'étendant transversalement par rapport
15 aux strates, de manière à obtenir une préforme de bol qui est ensuite densifiée.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise des strates en une texture formée de plusieurs nappes unidirectionnelles superposées avec des directions différentes et liées
20 entre elles de manière à former des mailles élémentaires déformables.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on utilise des strates en une texture formée de deux nappes unidirectionnelles superposées avec des directions faisant entre elles un angle de 45° à 60°.

25 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que les nappes unidirectionnelles sont liées entre elles par tricotage d'un fil passant d'un côté à l'autre de la texture.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que les nappes unidirectionnelles sont liées entre elles
30 par aiguilletage.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que les nappes unidirectionnelles sont liées entre elles par couture avec un fil passant d'un côté à l'autre de la texture.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 6,
35 caractérisé en ce que les strates sont superposées en étant mutuellement décalées angulairement autour d'un axe passant par le sommet du bol.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise des strates fibreuses déformables formées par un tricot.

5 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on utilise des strates formées de fils en fibres de carbone exemptes de fonctions de surface.

10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on utilise des strates formées de fils en fibres de carbone munies d'un revêtement d'interphase en carbone pyrolytique.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que les strates superposées sont liées entre elles par
10 aiguilletage afin de transférer transversalement aux strates des fibres prélevées dans celles-ci.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que chaque nouvelle strate drapée est aiguilletée sur la structure sous-jacente.

15 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 et 12, caractérisé en ce que l'on contrôle le taux de fibres transférées transversalement par rapport aux strates dans toute l'épaisseur de la préforme.

20 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que les strates superposées sont liées entre elles par couture.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que les strates superposées sont liées entre elles par
implantation de fils transversalement par rapport aux strates.

25 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que l'on réalise une consolidation de la préforme avant densification.

30 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que la consolidation de la préforme est réalisée par imprégnation par une résine, polymérisation de la résine et carbonisation de la résine polymérisée.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que, avant densification, on soumet la préforme à un traitement thermique de stabilisation dimensionnelle et purification à une température comprise entre 1600°C et 2800°C.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que la préforme est densifiée par infiltration chimique en phase vapeur.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que l'on utilise des strates fibreuses bidimensionnelles déformables en un seul tenant, exemptes de découpes ou de fentes, de manière à obtenir une préforme de bol complète, en une seule pièce, et la densification est réalisée sur la préforme de bol complète.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que l'on utilise des strates fibreuses bidimensionnelles déformables en un seul tenant, exemptes de découpes ou de fentes, de manière à obtenir une préforme de bol complète, en une seule pièce, on réalise un trou à travers le fond de la préforme, avant densification de la préforme par infiltration chimique en phase vapeur et on obture ensuite le trou par un bouchon.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que l'on utilise des strates fibreuses bidimensionnelles déformables en un seul tenant présentant une ouverture sensiblement centrale, on superpose les strates sur la forme en alignant leurs ouvertures de manière à obtenir une préforme de bol présentant un trou traversant le fond de la préforme et formé par les ouvertures alignées des strates, on densifie la préforme par infiltration chimique en phase vapeur, et on obture ensuite le trou par un bouchon.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 et 22, caractérisé en ce que l'on utilise un bouchon en matériau composite thermostuctural.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 23, caractérisé en ce que l'on réalise une étape d'infiltration chimique en phase vapeur supplémentaire après mise en place du bouchon dans le trou ménagé au fond de la préforme.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisé en ce qu'après densification, on réalise un traitement thermique de purification à une température comprise entre 1600°C et 2700°C.

26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisé en ce qu'après densification, on forme sur le bol un revêtement de carbone pyrolytique.

27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisé en ce qu'après densification, on forme sur le bol un revêtement en carbure de silicium.

28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 27, caractérisé en ce que l'on garnit la face intérieure du bol d'un revêtement de protection.

29. Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que l'on utilise un revêtement de protection en matériau composite thermostructural.

30. Bol en matériau composite thermostructural formé d'un renfort fibreux densifié par une matrice, dans lequel le renfort fibreux comprend des strates fibreuses bidimensionnelles superposées, caractérisé en ce que les strates fibreuses sont liées entre elles par des fibres s'étendant transversalement par rapport aux strates.

31. Bol selon la revendication 30, caractérisé en ce qu'il est monobloc et comprend des strates bidimensionnelles de renfort en un seul tenant, exemptes de découpes ou de fentes.

32. Bol selon l'une quelconque des revendications 30 et 31, caractérisé en ce que les strates fibreuses sont formées de nappes unidirectionnelles superposées avec des directions différentes.

33. Bol selon la revendication 32, caractérisé en ce que les strates fibreuses sont en fibres de carbone.

34. Bol selon la revendication 33, caractérisé en ce que la matrice est au moins en partie en carbone pyrolytique.

35. Bol selon l'une quelconque des revendications 33 et 34, caractérisé en ce que la matrice est au moins en partie en céramique.

36. Bol selon la revendication 35, caractérisé en ce que la matrice est au moins en partie en carbure de silicium.

37. Bol selon l'une quelconque des revendications 30 à 36, caractérisé en ce qu'au moins sa face interne est revêtue d'une couche de carbone pyrolytique.

38. Bol selon l'une quelconque des revendications 30 à 36, caractérisé en ce qu'au moins sa face interne est revêtue d'une couche de carbure de silicium.

5 39. Utilisation d'un bol selon l'une quelconque des revendications 30 à 38 pour le support d'un creuset dans une installation de production de lingots de silicium monocristallin, caractérisée en ce que l'on interpose une couche de protection entre le bol et le creuset.

40. Bol selon la revendication 39, caractérisé en ce que l'on utilise une couche de protection en matériau composite thermostuctural.

1/6

FIG.1

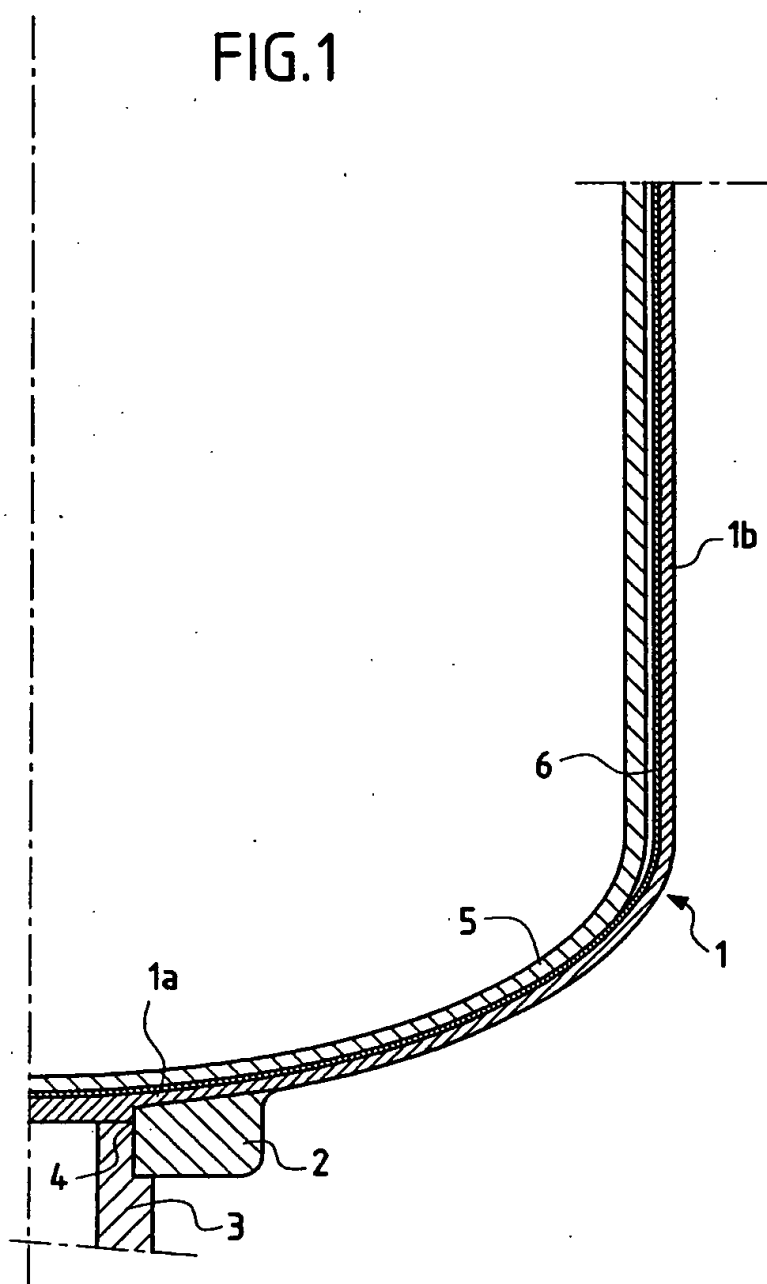
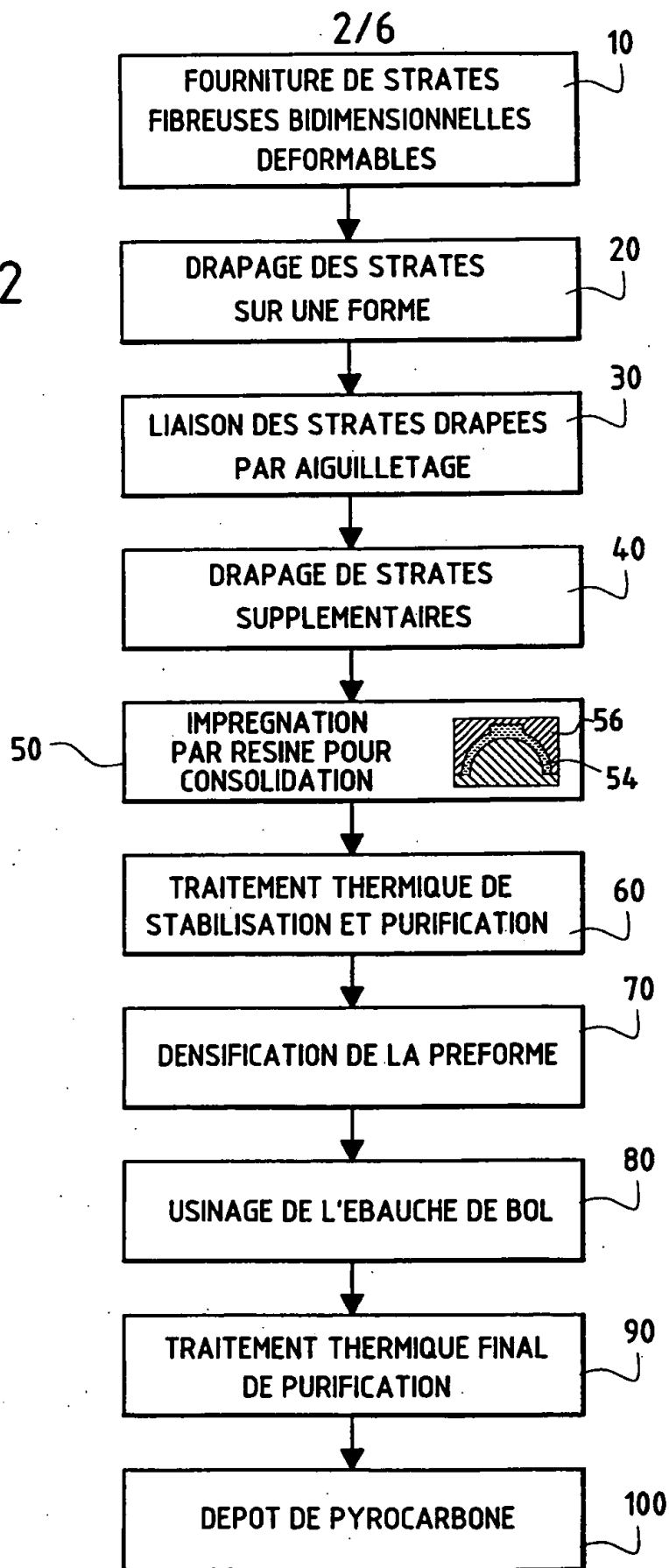


FIG.2



3/6

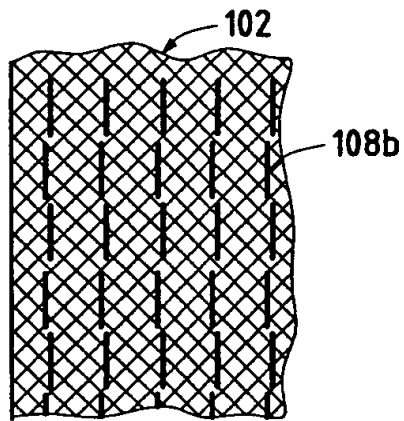


FIG. 3A

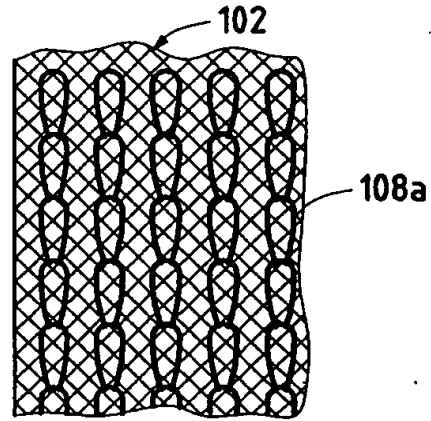
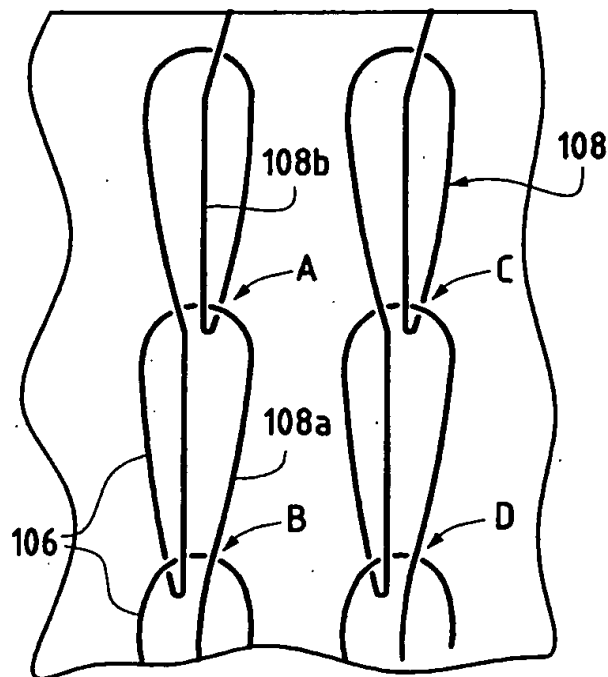
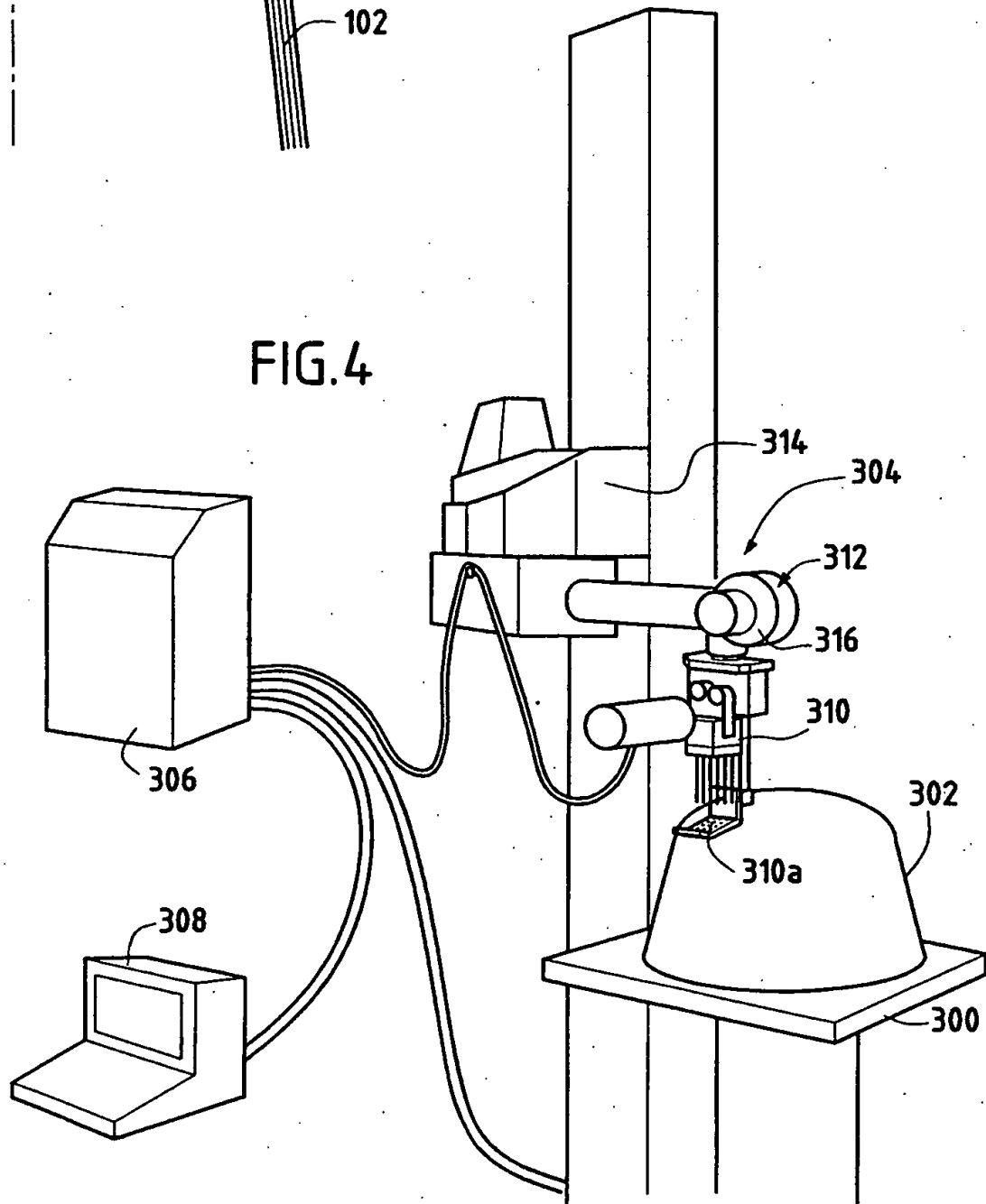
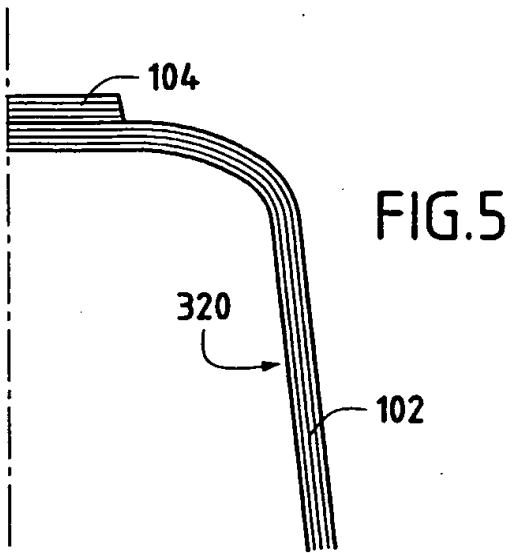


FIG. 3B

FIG. 3C



4/6



5/6

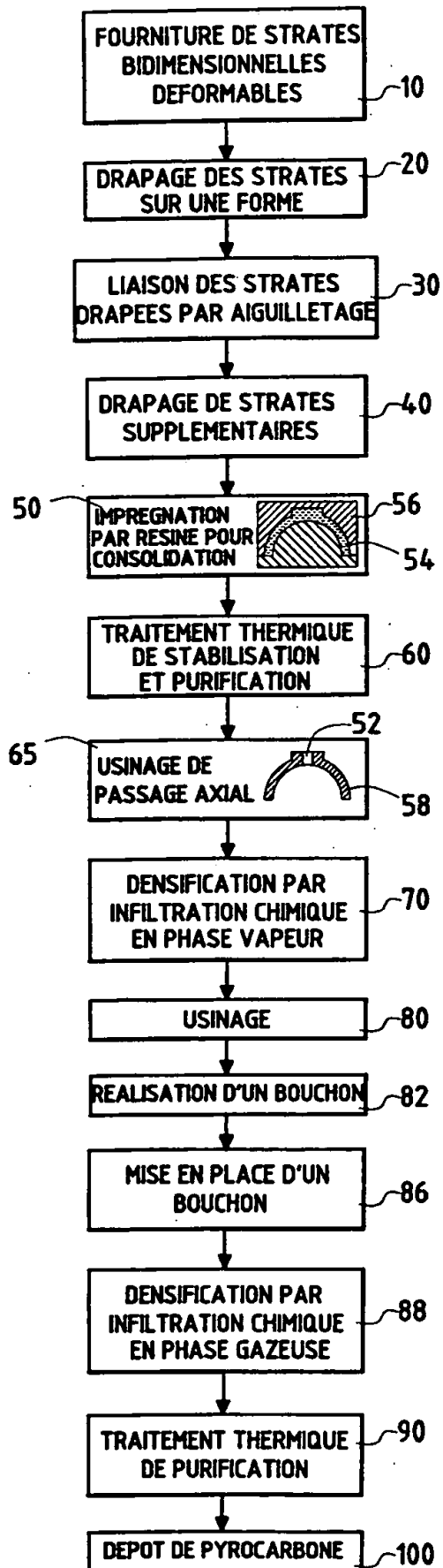


FIG.6

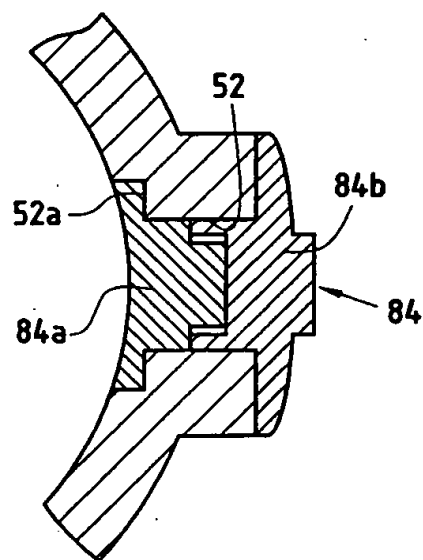


FIG.7

6/6

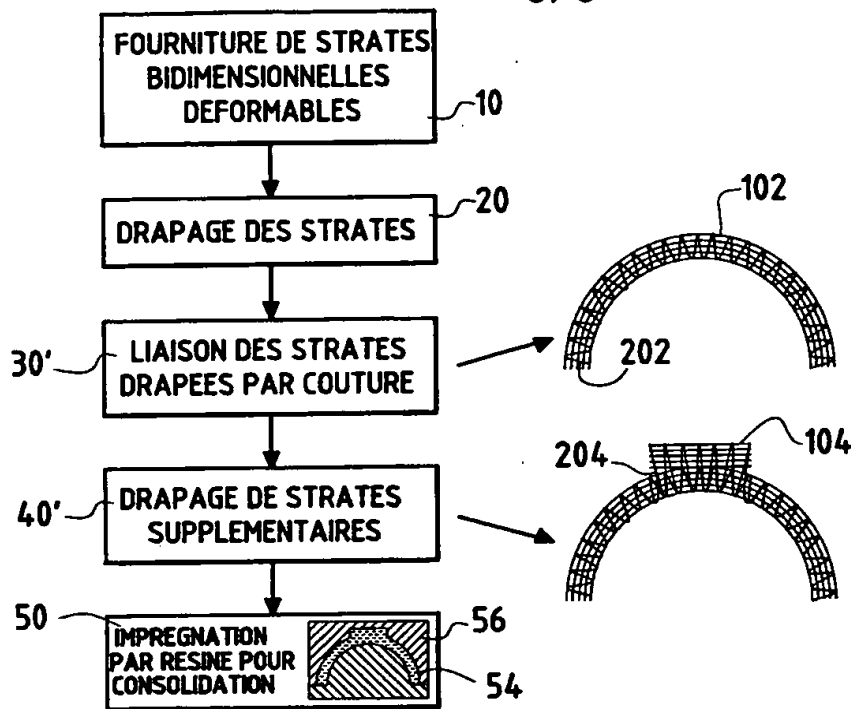


FIG.8

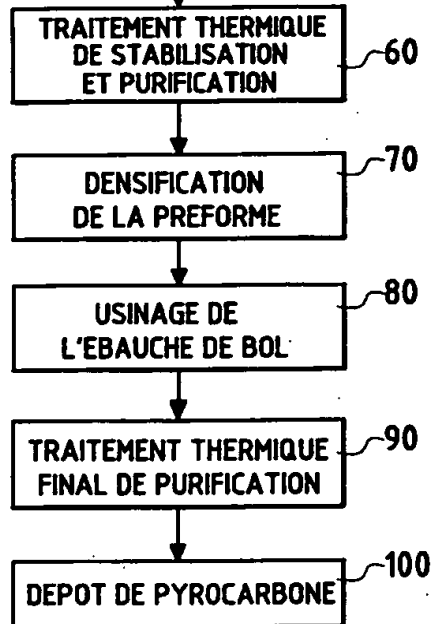
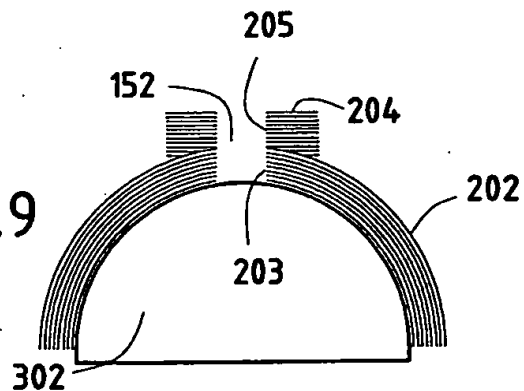


FIG.9



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-152391

(43)公開日 平成10年(1998)6月9日

(51)Int.Cl.^a

識別記号

F I

C 3 0 B 15/10

C 3 0 B 15/10

C 0 4 B 35/83

29/06

5 0 2 B

C 3 0 B 29/06

5 0 2

H 0 1 L 21/208

P

H 0 1 L 21/208

C 0 4 B 35/52

E

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平9-171365

(22)出願日 平成9年(1997)6月27日

(31)優先権主張番号 特願平8-188160

(32)優先日 平8(1996)6月27日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(31)優先権主張番号 特願平8-280138

(32)優先日 平8(1996)9月30日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000222842

東洋炭素株式会社

大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号

(72)発明者 山地 雅俊

香川県三豊郡大野原町中姫2181-2 東洋炭素株式会社大野原技術開発センター内

(72)発明者 長岡 勝秀

香川県三豊郡大野原町中姫2181-2 東洋炭素株式会社大野原技術開発センター内

(72)発明者 平岡 利治

香川県三豊郡大野原町中姫2181-2 東洋炭素株式会社大野原技術開発センター内

(74)代理人 弁理士 堀 良之

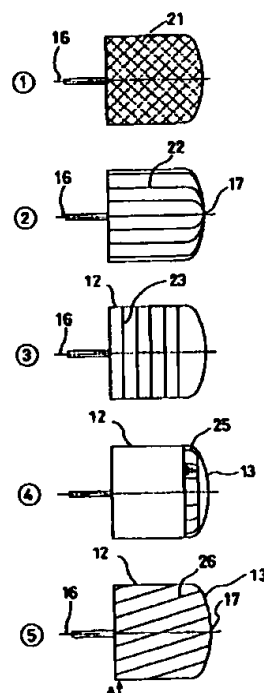
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 単結晶引き上げ用ルツボ及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 シリンダ状の胴部のみならずボウル状の底部もフィラメントワインディング法で強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボを提供することにある。

【解決手段】 本発明は、フィラメントワインディングを、周方向強化層23のみならず軸方向強化層22, 26を組み合わせ、これらの組み合わせを2組以上とする炭素繊維強化炭素複合材製の単結晶引き上げ用ルツボ及びその製造方法である。軸方向強化層22, 26は中心軸16に対する巻き付け角が0°～10°のレベル巻き26又はポーラ巻き22の少なくとも一つで形成でき、周方向強化層23は中心軸16に対する巻き付け角が70°～90°の平行巻き23又はヘリカル巻きの少なくとも一つで形成できる。軸方向強化層22, 26が底部の中心17を覆うことで、孔無しの一体でC/C複合材製ルツボになる。このようなC/C複合材の表面に、熱分解炭素を含浸させるとともに被覆させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、前記炭素繊維を引き揃え、前記胴部を通過するように周方向に沿って巻き付けた周方向強化層と、前記炭素繊維を引き揃え、前記底部に掛けられ前記胴部に至るように軸方向に沿って巻きかけた軸方向強化層と、

を備えてなる単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項2】 前記軸方向強化層は前記底部の中心を覆って設けられ、前記底部は孔無しの一で形成された請求項1に記載の単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項3】 前記周方向強化層は中心軸に対する巻き付け角が $70^{\circ} \sim 90^{\circ}$ の平行巻き又はヘリカル巻きの少なくとも一つで形成され、前記軸方向強化層は中心軸に対する巻き付け角が $0^{\circ} \sim 10^{\circ}$ のレベル巻き又はポーラ巻きの少なくとも一つで形成される請求項1に記載の単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項4】 前記周方向強化層と前記軸方向強化層の組み合わせが、複数組重ねられた請求項3に記載の単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項5】 前記胴部と前記底部の最内層は、炭素繊維クロスの張りつけにより形成されている請求項1に記載の単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項6】 前記炭素繊維強化炭素複合材の表面には、熱分解炭素が含浸されるとともに被覆されている請求項1に記載の単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項7】 シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、前記炭素繊維を引き揃えて巻き付けた周方向の強化層と、前記炭素繊維を引き揃えて前記底部に掛けられた軸方向の強化層との多層構造を備え、前記底部は孔無しの一である単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項8】 シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、前記炭素繊維を引き揃えて巻き付けた周方向の強化層と、前記炭素繊維を引き揃えて前記底部に掛けられた軸方向の強化層との多層構造を備え、前記炭素繊維強化炭素複合材の表面には、熱分解炭素が含浸されるとともに被覆されている単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項9】 シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、前記炭素繊維を引き揃え、前記底部に掛けられ前記胴部に至るように巻きかけた第1強化層と、前記炭素繊維のシートの複数、前記底部のうち前記胴部に隣接する部分に環状に張りつけた第2強化層と、

前記炭素繊維を引き揃え、前記胴部の周方向に沿って巻き付けた第3強化層とを備えてなる単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項10】 前記第1強化層は前記底部の中心を覆って設けられ、前記底部は孔無しの一で形成された請求項9に記載の単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項11】 前記第1強化層は中心軸に対する巻き付け角が $0^{\circ} \sim 10^{\circ}$ のレベル巻き又はポーラ巻きの少なくとも一つで形成され、前記第2強化層は1D又は2Dクロスの少なくとも一つの張りつけて形成され、前記第3強化層は中心軸に対する巻き付け角が $70^{\circ} \sim 90^{\circ}$ の平行巻き又はヘリカル巻きの少なくとも一つで形成される請求項9に記載の単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項12】 前記第1強化層と前記第2強化層と前記第3強化層の組み合わせが、複数組重ねられた請求項11に記載の単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項13】 前記胴部と前記底部の最内層は、炭素繊維クロスの張りつけにより形成されている請求項9に記載の単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項14】 前記炭素繊維強化炭素複合材の表面には、熱分解炭素が含浸されるとともに被覆されている請求項9に記載の単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項15】 シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、前記炭素繊維を引き揃えて前記底部に掛けられた第1強化層と、前記底部のうち前記胴部に隣接する部分に炭素繊維シートを環状に張りつけた第2強化層と、前記炭素繊維を引き揃えて前記胴部の周方向に沿って巻き付けた第3強化層との多層構造を備え、前記底部は孔無しの一である単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項16】 シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、前記炭素繊維を引き揃えて前記底部に掛けられた第1強化層と、前記底部のうち前記胴部に隣接する部分に炭素繊維シートを環状に張りつけた第2強化層と、前記炭素繊維を引き揃えて前記胴部の周方向に沿って巻き付けた第3強化層との多層構造を備え、前記炭素繊維強化炭素複合材の表面には、熱分解炭素が含浸されるとともに被覆されている単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項17】 シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材料により形成された単結晶引き上げ用ルツボの製造方法であって、前記胴部の内径に相当する外径を有し、前記胴部の長さ以上に長い円筒部と、前記円筒部の一端に設けられ、前記底部が嵌まる脚出部と、前記円筒部の他端の中心から突出する軸部とを有するマンドレルを用い、マトリッ

クス前駆体が含まれた炭素繊維を前記膨出部から前記円筒部の前記他端へと斜めに巻き付けられるレベル巻きと、マトリックス前駆体が含まれた前記炭素繊維を前記円筒部の周方向に巻きつけられるバラレル巻きとを含んだワインディングにより第1成形体を得る工程と、前記第1成形体の前記円筒部の前記他端の側を切断して1個のルツボ状の第2成形体を得る工程と、を有する単結晶引き上げ用ルツボの製造方法。

【請求項18】 シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、前記炭素繊維強化炭素複合材を構成する炭素繊維は、前記底部から前記胴部へと斜めに掛けられ、前記底部の頂点に炭素繊維が集中しないで前記ボウル状の底部の全体に炭素繊維が通るように、頂点からの距離を変えて巻きかけられるレベル巻きと、前記胴部の周方向に巻かれるバラレル巻きとの組み合わせによるワインディングを含んで配設され、前記底部は孔無しで形成されている単結晶引き上げ用ルツボ。

【請求項19】 シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材料により形成された単結晶引き上げ用ルツボの製造方法であって、前記胴部の内径に相当する外径を有し、前記胴部の2個分以上の長さを有する円筒部と、前記円筒部の両端に設けられ、前記底部が嵌まる両端膨出部と、前記両端膨出部の少なくとも一方の中心から突出する軸部とを有するマンドレルを用い、マトリックス前駆体が含まれた炭素繊維を前記マンドレルの前記両端膨出部に引っ掛かるように斜めに巻き付けるレベル巻きと、マトリックス前駆体が含まれた前記炭素繊維を前記円筒部の周方向に巻きつけられるバラレル巻きとを含んだワインディングにより第1成形体を得る工程と、前記第1成形体を前記円筒部の中央で切断し、前記底部に前記軸部を通す孔が開いた2個の第2成形体を得る工程と、を有する単結晶引き上げ用ルツボの製造方法。

【請求項20】 シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、前記炭素繊維強化炭素複合材を構成する炭素繊維は、前記底部から前記胴部へと斜めに掛けられ、前記底部に設けられた孔を回避するレベル巻きと、前記胴部の周方向に巻かれるバラレル巻きとの組み合わせによるワインディングを含んで配設され、前記底部は孔有りで形成されている単結晶引き上げ用ルツボ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコン、ガリウム又はこれらの化合物の単結晶引き上げ装置に用いられるルツボ及びその製造方法に関わる。特に、炭素繊維強化炭素複合材製のルツボ、及び、フィラメントワインディング法によって炭素繊維強化炭素複合材製の単結晶引き上げ用ルツボを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】本発明はチョクラスキー法(CZ法)による半導体単結晶引き上げ装置等に用いられる単結晶引き上げ用ルツボ及びその製造方法に関する。CZ法によるシリコン単結晶の製造には、従来より、シリコンをその内部で溶融するための石英ルツボと、これを取容して外部から支持するための炭素製のルツボが用いられている。石英ルツボは使用中にシリコンの溶融熱を受けて軟化し、その外表面がルツボ内面に密着した状態となる。この状態のまま冷却すると、石英ルツボより熱膨張係数が大きな炭素製のルツボには大きな応力が発生する。

【0003】そこで、このような応力に耐える機械的強度を有し、比較的石英ルツボに近い熱膨張係数を有し、大型化に対応しやすい炭素繊維強化炭素複合材(Carbon Fiber Reinforced Carbon Composite)或いはC/C複合材(C/C Composite)で単結晶引き上げ用ルツボを製造することが提案されている。実公平3-43250号公報は、胴部と底部からなるルツボのうち、胴部のみ又はその全体をC/C複合材で製造することを提案している。その製造方法としては、フィラメントワインディング法を用い、マトリックス前駆体が含まれた炭素繊維をヘリカル状にルツボ状のマンドレルに巻き付けて成形することを提案している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ボウル状に湾曲した底部に滑りが生じないように、ヘリカル状に炭素繊維を巻き付けることは困難であるという問題があった。そのため、底部の巻き付けが不十分になって十分な強度を有する底部を形成することができなかった。

【0005】また、経験的に最も応力が集中するのは、胴部から底部に至る部分であり、全体をフィラメントワインディング法によるC/C複合材で製造することの困難性に鑑み、胴部と底部の境界部分だけをC/C複合材で製造することも提案されている。しかし、この場合の製造方法も、フィラメントワインディング法を用い、マトリックス前駆体が含まれた炭素繊維をバラレル巻き又はヘリカル巻きでルツボ状のマンドレルに巻き付けて成形する方法である。胴部と底部の境界部分だけをC/C複合材で製造することは、胴部と底部の全体をC/C複合材で製造することより優しいが、胴部と底部の境界部分も湾曲しており、この湾曲した部分に滑りを生じないようにバラレル巻き又はヘリカル巻きを行うことは依然として困難であった。その結果、胴部のみならず、底

部まで十分な強度を有するC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボを提案することができなかった。

【0006】また、フィラメントワインディング法に用いられるルツボ状のマンドレルは底部の中心と胴部の中心の両端に軸が突設された形状をしている。そのため、胴部と底部の全体をC/C複合材で製造したとしても、底部の中心には孔が残り、この部分を別途のC/C複合材で栓をする必要があった。また、C/C複合材は黒鉛よりポーラスであるため、シリコンと反応するSiC化が生じやすいという問題点もあった。

【0007】本発明は従来の技術のこのような問題点を解決するためになされたものであり、その第1の目的は、シリンダ状の胴部のみならずボウル状の底部もフィラメントワインディング法で強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボを提供することにある。また第2の目的は、フィラメントワインディング法の足らざる部分を炭素繊維シートで補いつつ全体として強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボを提供することにある。

【0008】また第3の目的は、ボウル状の底部に孔がなく、底部の全体が強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボを提供することにある。また第4の目的は、C/C複合材の表面性状を改善し、SiC化が生じにくいC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボを提供することにある。また第5の目的は、シリンダ状の胴部のみならずボウル状の底部もフィラメントワインディング法で強化された孔無しのC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボを簡単且つ確実に製造できる方法を提供することにある。また第6の目的は、シリンダ状の胴部のみならずボウル状の底部もフィラメントワインディング法で強化された孔有りのC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボを効率的に製造できる方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明のうちで請求項1に記載の発明は、シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、前記炭素繊維を引き揃え、前記胴部を通過するように周方向に沿って巻き付けた周方向強化層と、前記炭素繊維を引き揃え、前記底部に掛けられ前記胴部に至るように軸方向に沿って巻きかけた軸方向強化層とを備えてなることを特徴とする単結晶引き上げ用ルツボである。

【0010】更に、請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の軸方向強化層が、前記底部の中心を覆って設けられ、前記底部は孔無しの一体で形成された単結晶引き上げ用ルツボである。また、請求項3に記載の発明は、請求項1に記載の周方向強化層が、バラレル巻き又はヘリカル巻きの少なくとも一つで形成され、請求項1に記載の軸方向強化層がレベル巻き又はポーラ巻きの少なく

とも一つで形成される単結晶引き上げ用ルツボである。ここで、前記バラレル巻き又はヘリカル巻きは、中心軸に対して70°～90°巻き付け角を有し、前記レベル巻き又はポーラ巻きは、中心軸に対して0°～10°の巻き付け角を有する。

【0011】更に、請求項4に記載の発明は、請求項3に記載の周方向強化層と軸方向強化層の組み合わせが、複数組重ねられた単結晶引き上げ用ルツボである。また、請求項5に記載の発明は、請求項1に記載の胴部と底部の最内層が、炭素繊維クロスの張りつけにより形成されている単結晶引き上げ用ルツボである。また、請求項6に記載の発明は、請求項1に記載の炭素繊維強化炭素複合材の表面が、熱分解炭素が含浸されるとともに被覆されている単結晶引き上げ用ルツボである。

【0012】また、請求項7に記載の発明は、シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、前記炭素繊維を引き揃えて巻き付けた周方向の強化層と、前記炭素繊維を引き揃えて前記底部に掛けられた軸方向の強化層との多層構造を備え、前記底部は孔無しの一休であることを特徴とする単結晶引き上げ用ルツボである。また、請求項8に記載の発明は、シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、前記炭素繊維を引き揃えて巻き付けた周方向の強化層と、前記炭素繊維を引き揃えて前記底部に掛けられた軸方向の強化層との多層構造を備え、前記炭素繊維強化炭素複合材の表面には、熱分解炭素が含浸されるとともに被覆されている単結晶引き上げ用ルツボである。

【0013】また、底部に掛けられ胴部に至る巻きかけによる強化層は、底部の中心で密になるが、胴部に至ると粗になる。胴部の周方向に巻き付けた強化層は、胴部の粗を密に変えるが、前記底部のうち前記胴部に隣接する部分は粗のままになる。そこで、この隣接部分の粗を補うために、請求項9に記載の発明は、周方向巻き付けを延在させることに代わるか又は付け加えて、複数の炭素繊維シートを環状に張りつけた。即ち、請求項9に記載の発明は、シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、前記炭素繊維を引き揃え、前記底部に掛けられ前記胴部に至るように巻きかけた第1強化層と、前記炭素繊維のシートの枚数を、前記底部のうち前記胴部に隣接する部分に環状に張りつけた第2強化層と、前記炭素繊維を引き揃え、前記胴部の周方向に沿って巻き付けた第3強化層とを備えてなる単結晶引き上げ用ルツボである。前記第2強化層の炭素繊維シートには底部に掛けられ胴部に至る巻きかけによる強化層が被せられることが望ましい。

【0014】更に、請求項10に記載の発明は、請求項9に記載の第1強化層が、前記底部の中心を覆って設け

られ、前記底部は孔無しの一休で形成された単結晶引き上げ用ルツボである。また、請求項11に記載の発明は、請求項9に記載の第1強化層が、レベル巻き又はボア巻きの少なくとも一つで形成され、請求項9に記載の第2強化層が、1D又は2Dのシートの少なくとも一つの張りつけで形成され、前記第3強化層がパラレル巻き又はヘリカル巻きの少なくとも一つで形成される単結晶引き上げ用ルツボである。ここで、前記レベル巻き又はボア巻きは、中心軸に対して $0^{\circ} \sim 10^{\circ}$ の巻き付け角を有し、前記パラレル巻き又はヘリカル巻きは、中心軸に対して $70^{\circ} \sim 90^{\circ}$ の巻き付け角を有する。

【0015】更に、請求項12に記載の発明は、請求項11に記載の第1強化層と第2強化層と第3強化層の組み合わせが、複数組重ねられた単結晶引き上げ用ルツボである。また、請求項13に記載の発明は、請求項9に記載の胴部と底部の最内層が、炭素繊維クロスの張りつけにより形成されている単結晶引き上げ用ルツボである。また、請求項14に記載の発明は、請求項9に記載の炭素繊維強化炭素複合材の表面が、熱分解炭素が含浸されるとともに被覆されている単結晶引き上げ用ルツボである。

【0016】また、請求項15に記載の発明は、シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、前記炭素繊維を引き揃えて前記底部に掛けられた第1強化層と、前記底部のうち前記胴部に隣接する部分に炭素繊維シートを環状に張りつけた第2強化層と、前記炭素繊維を引き揃えて前記胴部の周方向に沿って巻き付けた第3強化層との多層構造を備え、前記底部は孔無しの一休であることを特徴とする単結晶引き上げ用ルツボである。また、請求項16に記載の発明は、シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、前記炭素繊維を引き揃えて前記底部に掛けられた第1強化層と、前記底部のうち前記胴部に隣接する部分に炭素繊維シートを環状に張りつけた第2強化層と、前記炭素繊維を引き揃えて前記胴部の周方向に沿って巻き付けた第3強化層との多層構造を備え、前記炭素繊維強化炭素複合材の表面には、熱分解炭素が含浸されるとともに被覆されていることを特徴とする単結晶引き上げ用ルツボである。

【0017】また、請求項17に記載の発明は、シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材料により形成された単結晶引き上げ用ルツボの製造方法であって、前記胴部の内径に相当する外径を有し、前記胴部の長さ以上に長い円筒部と、前記円筒部の一端に設けられ、前記底部が嵌まる脚出部と、前記円筒部の他端の中心から突出する軸部とを有するマンドレルを用い、マトリックス前駆体が含浸された炭素繊維を前記脚出部から前記円筒部の前記他端へと斜めに巻き付

けられるレベル巻きと、マトリックス前駆体が含浸された前記炭素繊維を前記円筒部の周方向に巻きつけられるパラレル巻きとを含んだワインディングにより第1成形体を得る工程と、前記第1成形体の前記円筒部の前記他端の側を切断して1個のルツボ状の第2成形体を得る工程とを有する単結晶引き上げ用ルツボの製造方法である。また、請求項18に記載の発明は、シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、前記炭素繊維強化炭素複合材を構成する炭素繊維は、前記底部から前記胴部へと斜めに掛けられ、前記底部の頂点に炭素繊維が集中しないで前記ボウル状の底部の全体に炭素繊維が通るように、頂点からの距離を変えて巻きかけられるレベル巻きと、前記胴部の周方向に巻かれるパラレル巻きとの組み合わせによるワインディングを含んで配設され、前記底部は孔無しで形成されている単結晶引き上げ用ルツボである。

【0018】また、請求項19に記載の発明は、シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材料により形成された単結晶引き上げ用ルツボの製造方法であって、前記胴部の内径に相当する外径を有し、前記胴部の2個分以上の長さを有する円筒部と、前記円筒部の両端に設けられ、前記底部が嵌まる両端脚出部と、前記両端脚出部の少なくとも一方の中心から突出する軸部とを有するマンドレルを用い、マトリックス前駆体が含浸された炭素繊維を前記マンドレルの前記両端脚出部に引っ掛かるように斜めに巻き付けるレベル巻きと、マトリックス前駆体が含浸された前記炭素繊維を前記円筒部の周方向に巻きつけられるパラレル巻きとを含んだワインディングにより第1成形体を得る工程と、前記第1成形体を前記円筒部の中央で切断し、前記底部に前記軸部を通す孔が開いた2個の第2成形体を得る工程とを有する単結晶引き上げ用ルツボの製造方法である。また、請求項20に記載の発明は、シリンダ状の胴部とボウル状の底部とからなり、炭素繊維強化炭素複合材により形成された単結晶引き上げ用ルツボであって、前記炭素繊維強化炭素複合材を構成する炭素繊維は、前記底部から前記胴部へと斜めに掛けられ、前記底部に設けられた孔を回避するレベル巻きと、前記胴部の周方向に巻かれるパラレル巻きとの組み合わせによるワインディングを含んで配設され、前記底部は孔有り形成されている単結晶引き上げ用ルツボである。

【0019】

【発明の作用及び効果】本発明のうち請求項1に記載の発明によると、周方向強化層がルツボの胴部を押し広げようとする力に対抗し、軸方向強化層がルツボの底部を押し下げようとする力に対抗する。従って、シリンダ状の胴部のみならずボウル状の底部もフィラメントワインディング法で強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボとなっている。その結果、単結晶引き上げ用

ルツボとして十分な機械的強度を有する。

【0020】本発明のうち請求項2に記載の発明によると、ボウル状の底部に孔がないので、上記請求項1の発明による効果に加えて、更に、底部の全体が強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボとなっている。本発明のうち請求項3に記載の発明によると、請求項1に記載の発明と同様に、周方向強化層がルツボの胴部を押し広げようとする力に対抗し、軸方向強化層がルツボの底部を押し下げようとする力に対抗する。従って、シリンダ状の胴部のみならずボウル状の底部もフィラメントワインディング法で強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボとなっている。その結果、単結晶引き上げ用ルツボとして十分な機械的強度を有する。

【0021】本発明のうち請求項4に記載の発明によると、周方向強化層及び軸方向強化層が、複数組重ねられているので、更に、シリンダ状の胴部及びボウル状の底部がフィラメントワインディング法で強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボとなっている。本発明のうち請求項5に記載の発明によると、上記請求項1の発明による効果に加えて、ルツボの最内層が炭素繊維クロスの張り付けにより形成されているので、石英ルツボとの接触性が向上する。本発明のうち請求項6に記載の発明によると、上記請求項1の発明による効果に加えて、C/C複合材の表面に、熱分解炭素が含浸させられ被覆されているので、耐SiC化が向上する。

【0022】本発明のうち請求項7に記載の発明によると、周方向強化層がルツボの胴部を押し広げようとする力に対抗し、軸方向強化層がルツボの底部を押し下げようとする力に対抗するので、シリンダ状の胴部のみならずボウル状の底部もフィラメントワインディング法によって強化されている。更に、ボウル状の底部に孔がないので、底部の全体が、より強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボとなっている。その結果、単結晶引き上げ用ルツボとして十分な機械的強度を有する。本発明のうち請求項8に記載の発明によると、周方向強化層がルツボの胴部を押し広げようとする力に対抗し、軸方向強化層がルツボの底部を押し下げようとする力に対抗するので、シリンダ状の胴部のみならずボウル状の底部もフィラメントワインディング法によって強化されている。更に、C/C複合材の表面に、熱分解炭素が含浸させられ被覆されているので、耐SiC化が向上したC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボとなっている。

【0023】本発明のうち請求項9に記載の発明によると、フィラメントワインディング法によって形成された第1及び第3強化層によってルツボの底部を押し下げようとする力及びルツボの胴部を押し広げようとする力に対抗し、更に、前記第1及び第3強化層によって足らざる部分を炭素繊維シートの張り付けによって形成された

第2強化層で補っている。その結果、第2強化層によって、更に、円周方向が強化されると共に、全体の厚みが揃い、全体として強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボとなっている。

【0024】本発明のうち請求項10に記載の発明によると、ボウル状の底部に孔がないので、上記請求項9の発明による効果に加えて、更に、底部の全体が強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボとなっている。本発明のうち請求項11に記載の発明によると、請求項9に記載の発明と同様に、フィラメントワインディング法によって形成された第1及び第3強化層によってルツボの底部を押し下げようとする力及びルツボの胴部を押し広げようとする力に対抗し、更に、前記第1及び第3強化層によって足らざる部分を炭素繊維シートの張り付けによって形成された第1強化層で補っている。その結果、全体として強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボとなっている。

【0025】本発明のうち請求項12に記載の発明によると、第1、第2、第3強化層が、複数組重ねられているので、更に、全体として強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボとなっている。本発明のうち請求項13に記載の発明によると、上記請求項9の発明による効果に加えて、ルツボの最内層が炭素繊維クロスの張り付けにより形成されているので、石英ルツボとの接触性が向上する。本発明のうち請求項14に記載の発明によると、上記請求項9の発明による効果に加えて、C/C複合材の表面に、熱分解炭素が含浸させられ被覆されているので、耐SiC化が向上する。

【0026】本発明のうち請求項15に記載の発明によると、フィラメントワインディング法によって形成された第1及び第3強化層によってルツボの底部を押し下げようとする力及びルツボの胴部を押し広げようとする力に対抗し、更に、前記第1及び第3強化層によって足らざる部分を炭素繊維シートの張り付けによって形成された第2強化層で補っている。更に、ボウル状の底部に孔がないので、底部の全体が、より強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボとなっている。本発明のうち請求項16に記載の発明によると、フィラメントワインディング法によって形成された第1及び第3強化層によってルツボの底部を押し下げようとする力及びルツボの胴部を押し広げようとする力に対抗し、更に、前記第1及び第3強化層によって足らざる部分を炭素繊維シートの張り付けによって形成された第2強化層で補っている。更に、C/C複合材の表面に、熱分解炭素が含浸させられ被覆されているので、耐SiC化が向上したC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボとなっている。

【0027】本発明のうち請求項17に記載の発明によると、ルツボ状マンドレルの反動出側のみに軸を突設させたマンドレルを用い、レベル巻きとバラレル巻きとを含んでいるので、シリンダ状の胴部のみならずボウル状

11

の底部もフィラメントワインディング法で強化され、且つ、底部に孔の無いC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボを簡単且つ確実に製造できる。本発明のうち請求項18に記載の発明によると、レベル巻きとバラレル巻きの組合せによってワインディングされているので、シリンダ状の胴部のみならずボウル状の底部も強化され、且つ、底部に孔が無いので、より底部が強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボとなっている。

【0028】本発明のうち請求項19に記載の発明によると、一対のルツボ状マンドレルの反鋳出側を突き合わせ状に一体にし、鋳出側に軸を突設したマンドレルを用い、レベル巻きとバラレル巻きとを含んでいるので、シリンダ状の胴部のみならずボウル状の底部もフィラメントワインディング法で強化された底部に孔を有するC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボを二個効率良く製造することができる。本発明のうち請求項20に記載の発明によると、レベル巻きとバラレル巻きの組合せによってワインディングされているので、シリンダ状の胴部のみならずボウル状の底部も強化されたC/C複合材製の単結晶引き上げ用ルツボとなっている。

【0029】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施例を図面に基いて説明する。図1において、マンドレル11は、円筒部12と、円筒部12の一端で鋳出する鋳出部13と、円筒部12の他端の中心から突設された軸部14とからなる金属製である。円筒部12はルツボ胴部の内径に相当する外径を有し、ルツボ胴部よりやや長くなっている。鋳出部13はルツボ底部の内側の湾曲形状に沿う湾曲した外周面を有している。このマンドレル11を制御された回転が可能な軸部14によって支持し、マトリックス前駆体が含まれた炭素繊維を供給するデリバリアイ部15を図示のようにマンドレル11の外周に沿って移動させると、ボーラ巻き、バラレル巻き、レベル巻き等のフィラメントワインディングが自在に行える。このとき、円筒部12の他端側の側面に巻き付けられる炭素繊維は捨て巻きとなる。他端側円周部で炭素繊維がすべる事があるので、ピンを設置してズレ止めを行う事がある。

【0030】図2により図1のマンドレルを用いて成形体を得るまでの工程を説明する。マンドレル11の表面に、樹脂等のマトリックス前駆体が含まれた2Dクロス21の一層を織り目が中心軸16に交差するように張りつける(①工程)。この2Dクロス21を最内層とすることにより、内表面がフラットになる。つぎに、フィラメントワインディング法により、樹脂等のマトリックス前駆体を含浸させた炭素繊維をマンドレル11の外周に巻き付ける。まず、鋳出部13の頂点17を通るボーラ巻き22を行う(②工程)。このボーラ巻き22は、中心軸16に対する巻き付け角度が0°となるように巻き付けられるものであって、頂点17の部分に密に集ま

12

る。このボーラ巻き22によって、最内層の2Dクロス21が締めつけられる。つぎに、円筒部12の周方向に沿って巻き付けるバラレル巻き23を行う(③工程)。このバラレル巻き23は、中心軸16に対する巻き付け角度が90°近くとなるように巻き付けられるものであって、ルツボ胴部の周方向強化層を形成する。

【0031】つぎに、鋳出部13のうち円筒部12に隣接する部分に、樹脂等のマトリックス前駆体が含まれた1Dアプリアレグ又は2Dクロスのシート25の複数を環状に張り合わせる(④工程)。この隣接部分は、ルツボ底部の曲率半径が小さい湾曲部分に相当し、厚み調整の為に張られる。シート25の炭素繊維の並ぶ方向を周方向とすることが好ましい。つぎに、鋳出部13に掛けられ円筒部12に至るレベル巻き26を行う(⑤工程)。このレベル巻き26は、中心軸16に対する巻き付け角度が0°~10°なるように巻き付けられるものであって、ルツボ底部からルツボ胴部に至る軸方向強化層を形成する。このとき、鋳出部13におけるレベル巻き26が頂点17に集中しないように、頂点17からの距離を変えた巻きかけを行い、鋳出部13の大きな曲率半径の湾曲部分の全体に炭素繊維が通るように分散する。上述したバラレル巻き(③工程)とシート張りつけ(④工程)とレベル巻き(⑤工程)の組み合わせにより、マンドレル11の外周に略均一厚みの組み合わせ層が形成される。マンドレル11の外周の成形体が所定厚みになるまで、③~⑤工程による組み合わせ層を複数重ねる。

【0032】図3により、以上の成形工程(S1)につづく工程を説明する。成形体が巻き付けられたマンドレルのまま乾燥させる。マンドレル外周の成形体に外圧を付与しながら加熱し、マトリックス前駆体の樹脂を熱硬化させる(S2)。そして、図2のA線で成形体をカットすることにより、ルツボ状の一次成形体を得る。ルツボ状一次成形体を不活性ガス中で加熱し、一次炭素化を行う(S3)。更に、ピッチ含浸(S4)と二次炭素化(S5)を必要数繰返し、含浸による高密度化を行う。所定の密度が得られると、黒鉛化を行う(S6)。ルツボの長さ及びルツボ底部の外周に必要な機械加工を施して(S7)、所定形状となった二次成形体を得る。さらに、不純物を除去する高純度化処理を行い、更に、必要に応じて、CVI(Chemical Vapor Impregnation)により熱分解炭素(Pyrolytic Carbon)を二次成形体表面の細孔に含浸させるとともに、二次成形体表面に被覆させ(S8)、最終製品を得る(S9)。

【0033】このようにして得られた単結晶引き上げ用ルツボの断面が図4に示される。ルツボ1は、シリンダ状の胴部2とボウル状の底部3の一体構造である。底部3は、胴部2に隣接する小さな曲率半径(R1)の湾曲部分4と、底部3の中心軸7の回りを形成する大きな曲率半径(R2)の湾曲部分5とからなっている。また底

13

部3には孔がなく、機械加工による取付座6が形成されている。このようなルツボにあっては、底部3から胴部2にU字状に至る軸方向強化層8と胴部2の外周の周方向強化層9とを有している。このような単結晶引き上げ用ルツボ1に作用する応力の状態が図5に示される。ルツボ1の内部に石英ルツボ31が嵌められ、石英ルツボ31の中に少量のシリコン残渣32が残った状態で冷却される場合と、大きな応力がルツボ1に作用する。まず、シリコン残渣32の表面が固まり、次に底部に接する部分が固まり、やがて内部が固まっていく。ルツボ1は石英ルツボ31より熱膨張係数が大きく、また、シリコンは固体になる時に膨張するので、周方向に突っ張る力a1が発生し、つぎに下方向に突っ張る力a2が発生する。すなわち、胴部2には周方向の引っ張り応力b1以外に、底部3を胴部2から引き剥がそうとする軸方向の応力b2が発生する。周方向の引っ張り応力b1は、図4の周方向強化層9が受け持ち、軸方向の応力b2は、図4の軸方向強化層8が受け持つ。

【0034】図6は、2個取りのマンドレル111を示す。マンドレル111は、右円筒部112Rと、右円筒部112Rの一端で膨出する右膨出部113Rと、左円筒部112Lと、左円筒部112Lの一端で膨出する左膨出部113Lと、右膨出部113Rの中心から突設された右軸部114Rと、左膨出部113Lの中心から突設された左軸部114Lとからなる金属製である。左右円筒部112R、112Lはルツボ胴部の内径に相当する外径を有し、ルツボ胴部の二倍よりやや長くなっている。左右膨出部113R、113Lはルツボ底部の内側の湾曲形状に沿う湾曲した外周面を有している。このマンドレル111を、制御された回転が可能な左右軸部114R、114Lによって支持し、マトリックス前駆体

が含浸された炭素繊維を供給するデリバライズ部115を図示のようにマンドレル111の外周に沿って移動させる。

【0035】図7は、2個取りのマンドレル111で成形体を得る工程を示す。マンドレル111の表面に、樹脂等のマトリックス前駆体が含まれた2Dクロス121の一層を織り目が中心軸116に交差するように張りつける(①工程)。つぎに、左右膨出部113R、113Lに掛けられ左右円筒部112R、112Lに至るレベル巻き122を行う(②工程)。このレベル巻き122は、中心軸116に対する巻き付け角度が0°～10°なるように巻き付けられるものであって、ルツボ底部からルツボ胴部に至る軸方向強化層を形成する。このとき、左右膨出部113R、113Lにおけるレベル巻き122が左右軸部114R、114Lの回りで散らばるような巻きかけを行い、左右膨出部113R、Lの全体に炭素繊維が通るようにする。つぎに、左右円筒部112R、112Lの周方向に沿って巻き付けるパラレル巻き123を行う(③工程)。このパラレル巻き123

14

は、中心軸116に対する巻き付け角度が90°近くとなるように巻き付けられるものであって、ルツボ胴部の周方向強化層を形成する。

【0036】つぎに、左右膨出部113R、113Lのうち左右円筒部112R、112Lに隣接する部分に、樹脂等のマトリックス前駆体が含まれた1Dプリプレグ又は2Dクロスシート125の複数を環状に張り合わせる(④工程)。この隣接部分は、ルツボ底部の曲率半径が小さい湾曲部分に相当し、厚み調整の為に張られる。シート125の炭素繊維の並ぶ方向を周方向とすることが好ましい。上述したレベル巻き(②工程)とパラレル巻き(③工程)きシート張りつけ(④工程)との組み合わせにより、マンドレル111の外周に略均一厚みの組み合わせ層が形成される。マンドレル111の外周の成形体が所定厚みになるまで、②～④工程による組み合わせ層を複数層重ねる。

【0037】このようにして得られたルツボの断面図が図8に示される。ルツボ101がシリンダ状の胴部102とボウル状の底部103の一体構造である点は図4と同様である。底部103の中心には、マンドレル111の左右軸部114R、114Lを通すための孔107が存在している。この孔107は、栓110が挿入されることによって塞がれる。その時、孔107を形成する面と、この面と接触する部分の栓の側面にそれぞれ雌ネジ、雄ネジを加工して栓110を取り付けてもよい。また、孔107を形成する面と、この面と接触する部分の栓の側面とを互いに係合するテーパ状としてもよいし、単にストレートな円筒状と円柱状の面としてもよい。したがって、軸方向強化層108は、孔107を迂回するようなU字状で掛け渡されている。周方向強化層109は図4と同様に胴部102の外周に沿うように配設されている。底部103特に孔107の回りの応力は、図4の孔無しに比較して大きくなるものの、マンドレル111の軸部の存在により、二個取りや効率的なワインディングが可能になる。

【0038】また、孔無しのルツボを二個同時に製作するためには、第1図に示した2個のマンドレル11を第9図(a)及び第9図(b)に示すように、駆動装置20を介して左右対称に連結するとよい。第9図(a)及び第9図(b)において、駆動装置20は左右両方に突き出した回転軸14a、14bを有する。この回転軸14a、14bによって2個のマンドレル11は支持されている。第9図(a)においては、マトリックス前駆体が含まれた炭素繊維を供給するための2個のデリバライズ部15が、駆動装置20を介して点対称に配置されている。そして、それぞれのデリバライズ部15をそれぞれのマンドレル11の外周に沿って移動させると、ボラ巻き、パラレル巻き、レベル巻き等のフィラメントワインディングが自在に行える。第9図(b)においては、マトリックス前駆体が含まれた炭素繊維を供給す

15

るための2個のデリバリアイ部15が、駆動装置20を介して線対称に配置されている。そして、それぞれのデリバリアイ部15をそれぞれのマンドレル11の外周に沿って移動させると、ポーラ巻き、パラレル巻き、レベル巻き等のフィラメントワインディングが自在に行える。

【0039】

【実施例】さらに、具体的実施例について説明する。

〔実施例1〕図1のマンドレルを使用し、マンドレル表面にトレカT-300 6K 平織りクロス（東レ（株）製）にフェノール樹脂を含浸したものを1層張りつけ、その上にフィラメントワインディングを施した。フィラメントワインディングは、トレカT-300 12K（東レ（株）製）フィラメント6本にフェノール樹脂を含浸させながら、レベル巻き、中心軸に対する巻き付け角が85°～90°のパラレル巻きを交互に3層づつ巻き付けた。胴部はパラレル巻きとレベル巻きの6層になるが、底部はレベル巻きだけになるので、パラレル巻きを行った後に、底部のうち胴部との隣接部分に、1Dアブリレグを扇状に裁断したものを一枚一枚張り合わせて環状にした。これらにより層厚み7mmの成形体を得られた。つぎに、オープン中にて100°Cで揮発分調整を行ったのち、真空バックを被せて真空引きをしながら、オープンの温度を200°Cまで上げて成形体を熱硬化させた。熱硬化後、マンドレルから取り外し、ルツボ状成形体を得た。つぎに、胴部の真円度を保つために、黒鉛製の変形防止用治具を取付け、電気炉で窒素注入しながら10°C/hの昇温で1000°Cまで昇温し、C/C複合材を得た。

【0040】また、ピッチ含浸と焼成を4回繰り返して緻密化を行った。更に最終熱処理として黒鉛製の変形防止用治具を取付けたまま、窒素気流中で2000°Cの熱処理を行った。そののち、ルツボ底部の機械加工を施し、更に高純度化処理のために、真空炉にセットし、2000°Cまで加熱したのち、塩素ガスを供給し、炉内圧力10torrで20時間キープした。更に、熱分解炭素の含浸及び被覆のために、真空炉内にセットし、メタンガスを供給し、炉内圧力25torrで100時間キープし、CVI法の熱分解炭素によるC/C複合材の緻密化処理を行い最終製品を得た。このCVI処理によって、C/C複合材のかさ密度は1.6から1.7に上昇し、気孔率が20%から14.5%に下がった。このようにして得られたC/C複合材製のルツボを単結晶引き上げ装置に使用した。単結晶引き上げ操業毎に使い捨てされる石英ルツボ底部に割れが発生し、C/C複合材製ルツボの胴部及び底部共に強度があることが確認された。また、C/C複合材製ルツボの内面についても、熱分解炭素によりSiO₂との反応が抑制されており、30回の操業回数で底部のうち胴部に隣接する部分に多少の損耗が見られただけである。

16

【0041】〔実施例2〕図7のようなマンドレルを使用し、ルツボ底部に孔が存在すること以外は実施例1と同様である。軽くて堅牢であるというハンドリング性に優れるという点と、SiO₂との反応の抑制という点は実施例1と同じである。ただし、実施例1と同じ30回の操業回数で底部の孔の周辺に亀裂の兆候が見られた。

【0042】〔比較例1〕図7に示すマンドレルを用い、ヘリカル巻きとパラレル巻きのみの組合せでルツボ形状の成形を行った。ヘリカル巻きは、炭素繊維糸がずれてしまい実施例2程に回転軸近傍まで巻き付けることが出来なかった。結果として実施例より底孔の大きなルツボとなった。パラレル巻きはヘリカル巻きと交互に行い、実施例1、2と同様に行った。また、CVI処理も同様に行い、同様な密度増加が得られた。しかし、実際の操業においては、底孔が大きいため毎回軟化した石英ルツボが底孔を塞いでいた栓を押し出す形で変形し、操業後は、必ずと言ってよいくらいルツボ自体が傾いていた。実施例1、2と同じ30回の操業回数では毎回の石英ルツボの変形による応力が大きかったためか亀裂が発生していた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明実施の一つのルツボの成形体を得るためのマンドレルの側面図である。

【図2】本発明実施の一つのルツボの成形体を得るまでの成形工程を示す図である。

【図3】C/C複合材製ルツボの最終製品を得るまでの工程を示すフロー図である。

【図4】C/C複合材製ルツボの最終製品の断面図である。

【図5】C/C複合材製ルツボが応力に耐える様子を示す断面図である。

【図6】二つのルツボの成形体を得るためのマンドレルの側面図である。

【図7】二つのルツボの成形体を得るまでの成形工程を示す図である。

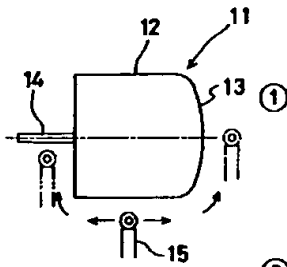
【図8】C/C複合材製ルツボの最終製品の断面図である。

【図9】二つのルツボの成形体を得るためのマンドレル等の配置を示す図である。

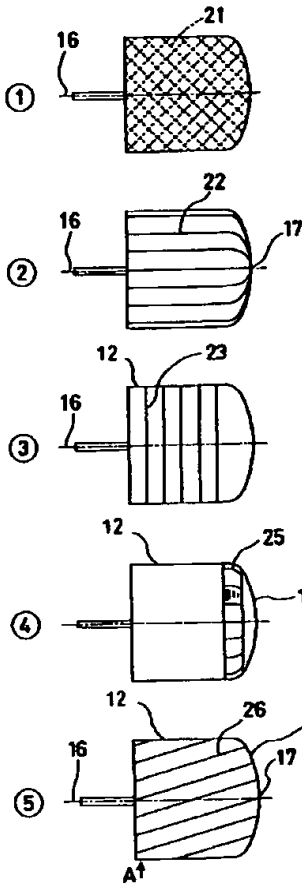
【符号の説明】

- 12 円筒部
- 13 脚出部
- 16 中心軸
- 17 頂点
- 21 クロス
- 22 ポーラ巻き
- 23 パラレル巻き
- 25 シート
- 26 レベル巻き

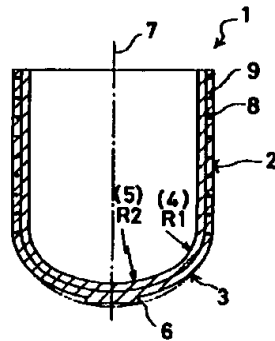
【図1】



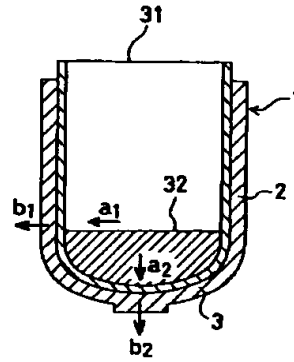
【図2】



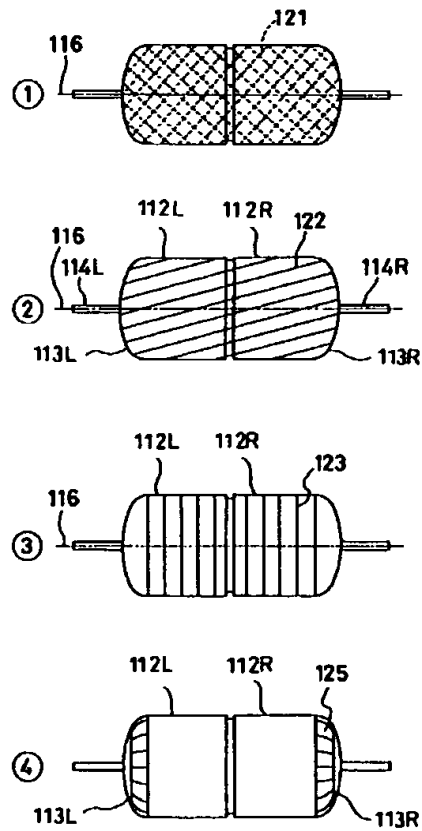
【図4】



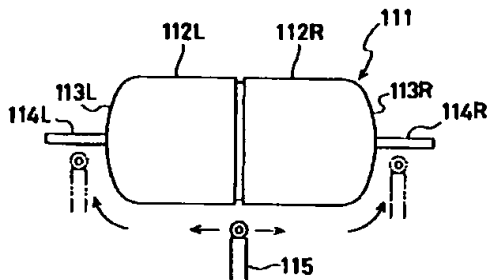
【図5】



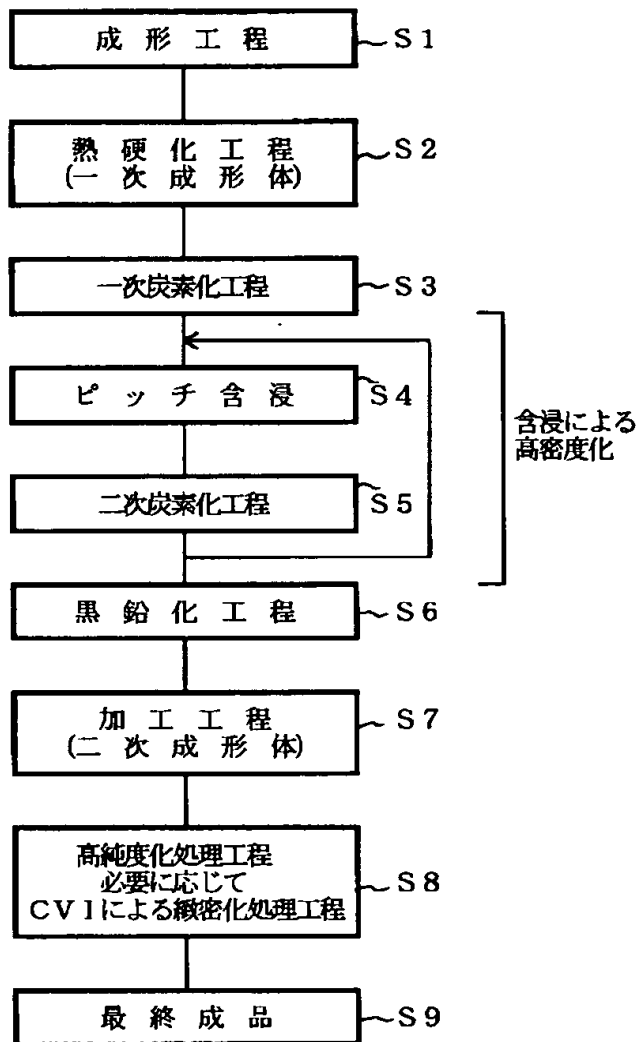
【図7】



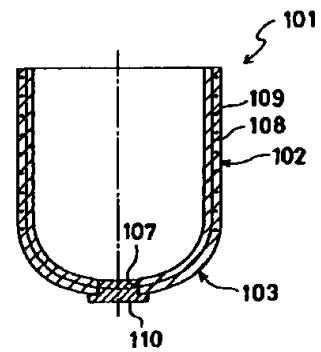
【図6】



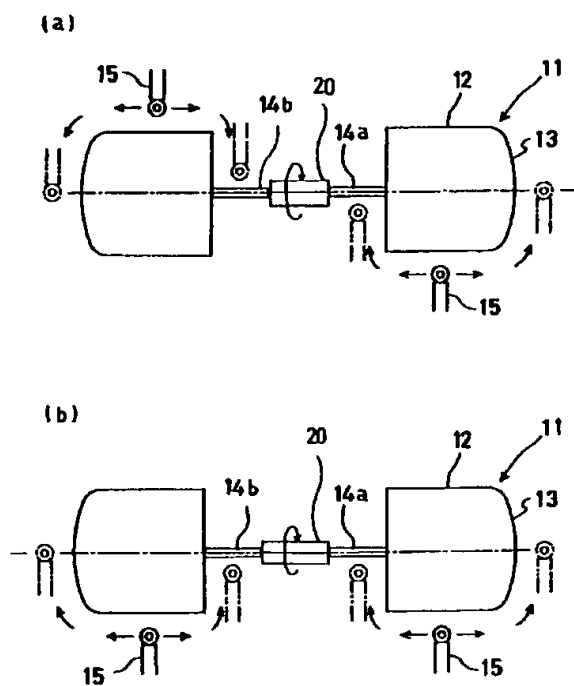
【図3】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 松本 強資
香川県三豊郡大野原町中姫2181-2 東洋
炭素株式会社大野原技術開発センター内

(72)発明者 石川 智士
香川県三豊郡大野原町中姫2181-2 東洋
炭素株式会社大野原技術開発センター内